



Radiolyse de l'eau dans des conditions extrêmes de température et de TEL. Capture de HO• par les ions Br-

Dimitri Saffré

► To cite this version:

Dimitri Saffré. Radiolyse de l'eau dans des conditions extrêmes de température et de TEL. Capture de HO• par les ions Br-. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112246 . tel-00904672

HAL Id: tel-00904672

<https://theses.hal.science/tel-00904672>

Submitted on 15 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS-SUD
CENTRE SCIENTIFIQUE D'ORSAY
Ecole doctorale de Chimie de Paris Sud-ED 470

THESE

présentée pour obtenir le grade de

**Docteur en Sciences
de l'Université Paris XI**
Spécialité Chimie Physique

par

Dimitri SAFFRE

*Radiolyse de l'eau dans des conditions extrêmes de
température et de TEL.
Capture de HO^\bullet par les ions Br^- .*

Soutenance le 14 Novembre 2011, devant le jury

Président : M. Gérard COTE, Professeur, ENSCP Chimie Paris Tech.

Rapporteurs : M. Rémi BARILLON, Professeur, Université de Strasbourg.
M. Vincent COBUT, Docteur, Université de Cergy-Pontoise.

Examineurs : Mme Marie-Anne HERVE DU PENHOAT, Docteur, UPMC.
M. James WISHART, Docteur, Brookhaven National Laboratory.

Directeurs de thèse : M. Mehran MOSTAFAVI, Professeur, Université Paris-Sud XI.
M. Gérard BALDACCHINO, Docteur, CEA Saclay.

UNIVERSITE PARIS-SUD
CENTRE SCIENTIFIQUE D'ORSAY
Ecole doctorale de Chimie de Paris Sud-ED 470

THESE

présentée pour obtenir le grade de

**Docteur en Sciences
de l'Université Paris XI**
Spécialité Chimie Physique

par

Dimitri SAFFRE

*Radiolyse de l'eau dans des conditions extrêmes de
température et de TEL.
Capture de HO^\bullet par les ions Br^- .*

Soutenance le 14 Novembre 2011, devant le jury

Président : M. Gérard COTE, Professeur, ENSCP Chimie Paris Tech.

Rapporteurs : M. Rémi BARILLON, Professeur, Université de Strasbourg.
M. Vincent COBUT, Docteur, Université de Cergy-Pontoise.

Examineurs : Mme Marie-Anne HERVE DU PENHOAT, Docteur, UPMC.
M. James WISHART, Docteur, Brookhaven National Laboratory.

Directeurs de thèse : M. Mehran MOSTAFAVI, Professeur, Université Paris-Sud XI.
M. Gérard BALDACCHINO, Docteur, CEA Saclay.

Remerciements

Pour commencer, j'aimerais souligner le fait que deux directeurs de thèse ont encadré mon travail, M. Gérard Baldacchino et M. Mehran Mostafavi. Ils m'ont guidé afin que ces trois années pleines d'épreuves Herculéennes se déroulent dans les meilleures conditions. Je tiens donc à les remercier d'avoir été là afin de donner un sens à mon projet.

J'exprime toute ma gratitude à M. Gérard Cote d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.

Je suis très reconnaissant aux professeurs Rémi Barillon et Vincent Cobut pour avoir bien voulu juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie également M^{me} Marie-Anne Hervé du Penhoat et M. James Wishart d'avoir accepté de participer au jury d'examen en tant qu'examineurs.

Ce travail a été effectué au Commissariat à l'Energie Atomique, au Service Interdisciplinaire des Systèmes Moléculaires et des Matériaux. Je remercie par conséquent M. Eric Eliot, actuel chef de ce service, de m'avoir accueilli dans ce service.

Je souhaite bien sûr remercier les membres du laboratoire de radiolyse auquel j'ai été rattaché en tant que doctorant. Mes sincères remerciements vont ainsi à M. Jean-Philippe Renault, responsable du laboratoire de radiolyse, dont la sagesse et les multiples connaissances scientifiques ont contribué au très bon déroulement de cette thèse. Ses conseils ont toujours été précieux.

Toute ma profonde reconnaissance va à M. Gérard Baldacchino qui a parfaitement encadré ce travail. Ses multiples compétences dont celles en chimie sous rayonnement m'ont éclairé au cours de ces années passées à ses côtés. Je serai toujours admiratif devant sa technique, son esprit inventif et sa rigueur. Il m'a transmis sa capacité à persévérer jusqu'au bout des projets même quand ceux-ci se multipliaient. Ses qualités humaines ont contribué à faire de cette aventure une expérience enrichissante. C'est quelqu'un à l'écoute, de très patient, de calme par nature. Il m'a soutenu du début à la fin et sa gentillesse est sans limite. Je le remercie également pour sa disponibilité naturelle et sa volonté de me propulser à l'intérieur du réseau de la chimie sous rayonnement.

Mes remerciements vont également à M. Serge Pin. Il a été mon premier contact au laboratoire et les premiers échanges avec lui m'ont motivé pour venir travailler dans ce laboratoire. Il m'a convaincu d'effectuer mon projet de fin d'études dans ce cadre et sa grande complicité avec Gérard m'a permis d'entrevoir un travail de thèse par la suite.

Au laboratoire de radiolyse, j'aimerais également remercier M. Georges Vigneron pour ses multiples facettes. Sans lui, l'accueil et la vie au laboratoire ne seraient pas originaux. Sans sa maîtrise de l'accélérateur ALIENOR, les expériences de radiolyse pulsée seraient impossibles. Je l'admire pour son côté ingénieur à la « Géo Trouvetou ». Une mention spéciale pour sa bonne humeur et son sourire au quotidien. Cela fait toujours plaisir de travailler avec un fin connaisseur en musique dancefloor et un passionné de cinéma.

Un grand merci également à M. Stéphane Esnouf, pour ses attentions, sa compréhension, son dynamisme sans oublier son aide précieuse lors des expériences de chromatographie en phase gazeuse.

Je ne peux oublier de mentionner M^{me} Sandrine Moreau pour sa gentillesse et sa bonne humeur. Je la remercie également pour son travail effectué au quotidien dans le laboratoire. Les conditions de travail sont excellentes, en particulier dans le laboratoire de chimie, et c'est en grande partie grâce à elle. De plus, elle a contribué à l'arrivée d'une nouvelle machine à café et ça vaut tout l'or (noir) du monde.

Je remercie également Jean-Claude Mialocq, pour sa convivialité et pour les discussions footballistiques que nous avons pu avoir au cours de ces années car il n'y a pas que la radiolyse dans la vie.

Un grand merci également à tous les doctorants et post docs du laboratoire que j'ai rencontré au cours de ces trois ans et qui m'ont soutenu. Je remercie surtout Imène, Stéphanie, Charles, Christelle et Manjusha. Et comment oublier Elodie ma partenaire de mission de choc sans qui je n'aurais pas pu obtenir de si bons résultats. Elle m'a accompagné lors des expériences les plus ardues et éprouvantes, je parle bien entendu des séjours à l'ESRF et au GANIL. Son dynamisme et ses nombreuses compétences m'ont été indispensables au cours de ces expériences. Je la remercie de tout cœur pour son aide précieuse et son soutien constant.

Ce travail a été possible grâce à de nombreuses collaborations. J'ai pu interagir avec un grand nombre de personnes et je tiens à les remercier.

J'ai pu réaliser des expériences de radiolyse pulsée à haute température et j'aimerais remercier dans ce contexte le Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris-Sud à Orsay qui m'ont accueilli. Je souhaiterais remercier en premier lieu, le directeur du LCP, M. Mehran Mostafavi, qui m'a initié au système chimique que j'ai étudié ces trois années. Je suis très reconnaissant à l'ensemble des discussions scientifiques que nous avons pu partager. Je le remercie vivement d'avoir apporté un regard critique et constructif concernant les résultats obtenus tout au long de mon projet.

J'aimerais également exprimer de vifs remerciements à Pierre Jeunesse pour sa disponibilité, sa sympathie et surtout pour sa patience sans limite lors des expériences à haute température avec la cellule d'irradiation. Je remercie M. Ulrich Schmidhammer pour son professionnalisme et sa logistique. Il a notamment permis une gestion optimale du temps de faisceau alloué à mes expériences. Un grand merci à M. Jean-Philippe Larbre, pour son travail sur l'accélérateur ELYSE. Il a été d'une grande patience et disponibilité au cours des deux mois d'expériences. Je me dois également de remercier M. Abdel Karim El Omar pour son dévouement envers mes expériences et sa motivation qui ont permis à mon projet d'avancer sans que je sois présent physiquement. Il a été un fidèle bras droit dans ces moments là. Une petite dédicace à M^{elle} Anna Balcerzyk pour avoir été ma partenaire de conférence et pour avoir partagé ses résultats sur le système bromé. Ce rapprochement s'est avéré bien utile dans l'avancement de ce travail.

Ensuite, j'ai eu l'opportunité de mener des irradiations avec des hélions. Ces expériences ont été possibles grâce notamment à une collaboration avec le laboratoire SUBATECH de l'Ecole des Mines de Nantes. Je remercie ainsi M. Massoud Fattahi-Vanani de m'avoir soutenu dans mon projet d'expériences sur le cyclotron ARRONAX. Un grand merci à M. Guillaume Blain, M. Francis Crumière et M. Johann Vandenborre d'avoir été à mes côtés et d'avoir montré un grand intérêt lors de ces expériences sur le cyclotron. La bonne humeur était au rendez-vous et je n'ai pas vu cette fameuse semaine passer. J'aimerais ne pas oublier M. Laurent Perrigaud, M. Nicolas Varmenot et M. Stéphane Auduc qui travaillent sur le

cyclotron ARRONAX et qui ont contribué au bon déroulement des expériences sur un timing plutôt serré. Un grand merci à tous pour votre gentillesse et votre accueil.

Durant ces trois années, j'ai également mené des expériences d'irradiation avec des photons sur le synchrotron ESRF de Grenoble. J'aimerais donc remercier M. Jean-Louis Hazemann, le responsable de la ligne de lumière FAME sur le synchrotron, de m'avoir accueilli dans son équipe. J'aimerais faire part de ma profonde reconnaissance à cette personne pourvue de grandes qualités humaines et aussi à toute son équipe très sympathique qui a été constamment présente afin d'assurer la bonne tenue du faisceau de rayons X. J'aimerais remercier en particulier M. Denis Testemale et M. Olivier Proux pour leur aide, leur grande pédagogie et leur bonne humeur tout au long de ces longues journées sur le synchrotron.

Des irradiations avec des ions lourds ont été réalisées au Grand Accélérateur National d'ions lourds à Caen. Ces expériences n'auraient pu être menées sans l'aide du CIMAP. Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements aux membres de ce laboratoire.

Je souhaiterais également remercier M. Serge Bouffard, le directeur du GANIL qui m'a donné l'opportunité de réaliser des expériences sur le cyclotron à plusieurs reprises. Je tiens à remercier M. Emmanuel Balanzat et M. Amine Cassimi qui ont été mes interlocuteurs directs sur place à Caen. Une mention spéciale à Emmanuel qui a participé à nos fameuses nuits blanches.

Un très grand merci à M. Benoît Gervais pour l'intérêt qu'il a montré sur mon projet et sa volonté d'y participer. Je me souviendrais longtemps de ce fameux « GANIL user-meeting » où il s'est montré très intéressé par le système bromé. La simulation s'est invitée dans mon projet et nous a emmenés jusqu'à Lyon pour retrouver M. Michael Beuve de l'IPNL dont l'enthousiasme était à la hauteur de celui de Benoît. Je tiens d'ailleurs à remercier Michael pour son accueil chaleureux à chaque fois que j'ai eu à me déplacer dans la ville des Gones. Je les remercie profondément pour leur dynamisme et leur extrême gentillesse. Le temps qu'ils ont consacré à la simulation du mécanisme d'oxydation radiolytique de l'ion bromure s'est avéré payant.

Je remercie également ces nouvelles têtes qui rendent une thèse inoubliable bien qu'elles ne soient pas du tout liées à la radiolyse : Valérie et Thierry agents CEA mais également grands footballeurs à leurs heures perdues. Dans le même esprit, je souhaite remercier Hassen, Mathieu et Cyril.

Je tiens également à remercier mes camarades doctorants/docteurs et mes partenaires de soirées jeux et blindtests : Marion, Parwana, Kahina, Sylvia, Jeanne, Guillaume, Maugan, Thanh, Betty, Germain, Véronique...mais aussi les amis de Chimie Paris : Hendrik, François-Régis, Frédéric, Andréas, Damien, Sorin, Cécile...

Je remercie les collègues de la communauté des chimistes sous rayonnement que j'ai côtoyé au cours de congrès internationaux : Anita, Rafal, Monica, Andrej, Pavlina et Erika. Ils m'ont donné envie d'aller au bout du monde pour parler radiolyse...et d'autres sujets.

Une petite dédicace à Stéphanie Testamalle et Maryline Delavault pour l'aide essentielle qu'elles apportent dans les formalités administratives.

Pour finir j'aimerais avoir une petite pensée pour ma famille, en particulier celle de la région nantaise, qui est venue aux nouvelles même si pour eux je vis sur une autre planète, celle de la chimie.

Ne comprenant pas trop ce dans quoi je me suis embarqué ils ont toujours été là pour me changer les idées. Je tiens bien sûr à joindre mon père dans cette liste de remerciements. Même d'Allemagne il continue à suivre mes péripéties. Spéciale dédicace à mon petit frère qui a toujours été là pour me rappeler que je n'étais pas qu'un doctorant au CEA mais aussi un supporter du FC Nantes...tout devient plus facile après.

Je remercie aussi les amis fidèles d'année en année malgré la distance, Pierre l'expatrié qui me fait visiter l'Europe avec lui, Gaultier l'homme le plus subtil de Rouen, Nathalie mon amie d'enfance toujours là pour me rafraîchir la mémoire. Ils ont été d'un énorme soutien dans les moments difficiles.

Enfin, il me paraît essentiel de conclure en remerciant Mihaela qui m'a soutenu et qui m'a épaulé comme jamais durant ces trois années, surtout vers la fin de l'aventure. Multumesc.

Sommaire

<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre I. La radiolyse en solution : vers une étude aux conditions extrêmes de TEL et de température</i>	9
I. La radiolyse de l'eau	9
A Interaction rayonnement-matière	9
B. Radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses	11
C. Mécanismes de la radiolyse de l'eau	12
1. L'étape physique	13
2. L'étape physicochimique	13
3. L'étape de chimie non homogène	15
4. L'étape de chimie homogène	16
II. Paramètres caractéristiques de la radiolyse en solution	18
A. La dose et le débit de dose	18
B. Le rendement radiolytique	19
1. Définitions et généralités	19
2. La dépendance temporelle des rendements radiolytiques	20
C. Le transfert d'énergie linéique	21
1. Formule de Bethe et pic de Bragg	21
2. Structure des dépôts et constituants de la trace	25
3. Faible TEL vs. TEL élevé : caractérisation	26
4. Les limites de l'utilisation du TEL	29
III. Deux espèces importantes dans la radiolyse en solution aqueuse	32
A. L'électron hydraté e_{aq}^-	32
1. Historique	32

2. Propriétés spectrales	32
3. Propriétés thermodynamiques de l'électron hydraté	33
4. Réactivité de l'électron hydraté	33
5. Détection de l'électron hydraté à différents TEL	34
B. Le radical hydroxyle HO[•]	35
1. Historique et origines	35
2. Propriétés spectrales	35
3. Propriétés thermodynamiques du radical hydroxyle	36
4. Réactivité du radical hydroxyle	38
5. Détection du radical hydroxyle	38
IV. Diversité des paramètres physicochimiques	41
A. Influence du débit de dose	42
B. Influence du pH	42
C. Influence de la concentration en capteurs chimiques	45
1. La capture chimique : principe	45
2. Quelques exemples de capteurs du radical HO [•]	46
3. Capteurs utilisés dans ce travail	47
D. Influence du TEL	47
1. Irradiation avec des ions lourds énergétiques : intérêt	48
2. Domaine d'utilisation des ions lourds	49
3. Evolution des rendements radiolytiques de certaines espèces à TEL élevé	50
E. Influence de la température sur la radiolyse	52
1. La problématique du nucléaire	52
2. Le domaine du supercritique et ses propriétés exceptionnelles	53
3. Evolution des constantes de vitesse avec la température et modifications spectrales	55
4. Nécessité de la capture chimique à haute température	57
Conclusion	59

Bibliographie du Chapitre I	61
<i>Chapitre II. Chimie du brome et radiolyse de solutions aqueuses de Br⁻</i>	68
Introduction	68
I. La chimie des halogènes	69
A. Les halogènes	69
B. Les dihalogènes	69
1. Propriétés thermodynamiques	69
2. Réactivité	70
C. Les acides halogénohydriques	71
II. Le milieu bromé	73
A. Historique et généralités sur le brome	73
B. Les ions bromures dans les sels : KBr et NaBr	74
C. L'acide bromhydrique HBr	74
D. Propriétés physicochimiques du brome	75
E. La radiolyse de solutions aqueuses d'ions bromures	81
1. Historique	81
2. Le mécanisme réactionnel de l'oxydation radiolytique de Br ⁻	82
Conclusion	88
Bibliographie du Chapitre II	90
<i>Chapitre III. Protocoles expérimentaux et sources d'irradiation</i>	94
Introduction	94
I. La radiolyse stationnaire et la radiolyse pulsée	95
A. La radiolyse stationnaire	96
B. La radiolyse pulsée	96
II. Sources d'irradiation et montages associés	98

A. Expériences à faible TEL	99
1. Accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR	99
2. Accélérateur linéaire d'électrons ELYSE	106
3. Synchrotron ESRF	115
B. Sources de rayonnement à TEL élevé	122
1. Le cyclotron : principe de fonctionnement	123
2. Le cyclotron GANIL	125
3. Le cyclotron ARRONAX	129
III. La spectroscopie d'absorption	134
A. Le spectre d'absorption	134
B. La loi de Beer-Lambert	135
Conclusion	136
Bibliographie du Chapitre III	138
 <i>Chapitre IV- Résultats et discussions sur la capture de HO[•] par Br⁻</i>	144
Partie 1. Influence de différents paramètres physicochimiques sur la capture du radical HO[•] par Br⁻	145
I. La dosimétrie	145
A. La dosimétrie physique	145
1. Chambre d'ionisation	145
2. Cage de Faraday	145
B. La dosimétrie chimique	147
1. Dosimétrie de Fricke et radiolyse stationnaire	147
2. Dosimétrie chimique pour la radiolyse pulsée	156
II. La capture du radical hydroxyle par l'ion bromure en radiolyse stationnaire	159
A. Produits chimiques et préparation	159
B. Bilan global de l'oxydation radiolytique de l'ion bromure par le radical hydroxyle	161

1. L'oxydation radiolytique de l'ion bromure avec un rayonnement X	161
2. L'oxydation radiolytique de l'ion bromure avec des ions lourds	172
III. Discussions : Influence du gaz de saturation et du pH sur le mécanisme d'oxydation	179
A. Solutions acides aérées ou saturées en O ₂	180
1. Schéma réactionnel en présence d'oxygène moléculaire	181
2. Le rôle de l'acidité	184
3. Mécanisme de l'oxydation radiolytique de Br ⁻ en milieu acide aéré	186
4. Conclusion sur le mécanisme en milieu acide aéré	188
B. Solutions acides désaérées sous argon ou diazote	189
1. Schéma réactionnel en présence d'argon ou de diazote	189
2. Mécanisme de l'oxydation radiolytique de l'ion bromure en milieu acide désaéré	190
3. Conclusion sur le mécanisme en milieu acide désaéré	192
C. Solutions acides désaérées sous protoxyde d'azote	193
1. Schéma réactionnel en présence de protoxyde d'azote	194
2. Mécanisme de l'oxydation radiolytique de l'ion bromure en milieu acide saturé en N ₂ O	195
3. Conclusion sur le mécanisme en milieu acide saturé en N ₂ O	196
Partie 2. Influence de la température sur le système chimique de HBr	198
I. Prise en compte des phénomènes de corrosion à haute température	198
II. Prise en compte de la dégradation des solutés à haute température	200
A. Cinétique de formation de Br ₂ ^{•-} et Br ₃ ⁻	201
1. Observation à l'échelle de la seconde	201
2. Observation à l'échelle de la nanoseconde	205
3. Observation à l'échelle de la picoseconde	212
a) Réaction entre l'électron hydraté et H ⁺ à l'échelle picoseconde	212
b) Détermination de la constante de vitesse de formation de Br ₂ ^{•-} en milieu acide aéré	217
B. Effet de la température sur une irradiation avec des ions lourds accélérés	224

Partie 3. Influence de la valeur du TEL sur le mécanisme d'oxydation de Br⁻ par HO[•]	227
I. Evolution du G_{ox}(Br⁻) en fonction du type de rayonnement	227
A. Quelques tendances et explications	228
B. Rôle de l'agitation : la dilution	229
C. Les données de la littérature à faible TEL	230
II. Le cas particulier des rayonnements à TEL élevé	231
A. Cas des ions lourds	231
B. Comparaison entre TEL constant et TEL moyen à même valeur de TEL	231
Partie 4. Apport de la simulation dans la compréhension du mécanisme	234
I. La simulation Monte Carlo	235
A. Principe	235
B. La simulation de l'irradiation du système bromé	236
1. Effet du type de rayonnement	238
2. La nature du gaz de saturation et son rôle	240
3. L'acidité	248
II. Simulations avec le code CHEMSIMUL	251
Bibliographie du Chapitre IV	254
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	257

Introduction

Historique de la radiolyse en solutions aqueuses

Parmi l'ensemble des réactions chimiques se produisant à la suite du passage d'un rayonnement ionisant, celles qui ont été les plus étudiées sont les réactions impliquant la décomposition de l'eau pure. La chimie sous rayonnement étudie les modifications chimiques produites par le passage d'un rayonnement ionisant dans la matière. Sous l'action des rayonnements ionisants, une ou plusieurs liaisons chimiques peuvent être rompues, ce phénomène s'appelle la radiolyse. La radiolyse de l'eau se produit dans tous les systèmes où sont présents à la fois l'eau et les rayonnements ionisants.

Au début du siècle dernier, des observations intéressantes ont été faites sur la radiolyse de l'eau¹⁻³. Giesel a tout d'abord observé un dégagement d'hydrogène moléculaire ainsi que d'oxygène moléculaire provenant de solutions de bromure de radium. Debierne a ensuite prouvé que l'eau se décompose sous l'effet des rayonnements ionisants et a montré que les molécules d'eau ionisées conduisent à la formation des radicaux H^\bullet et HO^\bullet qui réagissent entre eux pour former de l'eau, de l'hydrogène moléculaire et du peroxyde d'hydrogène⁴.

Progressivement, les effets chimiques de l'absorption de rayonnements ionisants de haute énergie par les liquides ont été davantage identifiés. Une importante avancée a été réalisée grâce aux études de Fricke⁵ qui ont démontré que l'énergie du rayonnement est essentiellement absorbée par les électrons du solvant qui sont les plus abondants. Ensuite, les solutés réagissent sélectivement avec des radicaux, des ions, des molécules ou des états excités produits par la radiolyse du solvant. Des travaux ont aussi été menés sur les effets des rayons X qui apparaissaient être très similaires aux effets des rayons γ .

Depuis cette découverte, une multitude de données ont été rassemblées afin de comprendre les mécanismes de décomposition de l'eau sous rayonnement, en particulier après l'avènement de l'énergie nucléaire.

Une grande majorité des études de chimie sous rayonnement a été focalisée sur l'eau et les solutions aqueuses puisque l'eau est un composé essentiel dans les systèmes biologiques. La majorité du corps humain est composée d'eau.

De plus elle est liée à plusieurs applications pratiques incluant divers domaines de la science et technologie nucléaire comme les réacteurs nucléaires qui emploient l'eau comme fluide

caloporteur, l'astronomie (rayonnements cosmiques), la radiothérapie⁶, la radiobiologie, la stérilisation des aliments⁷ et le management environnemental des déchets radioactifs⁸.

L'importance du type du rayonnement

Malgré les nombreuses études réalisées sur la radiolyse de l'eau, nos connaissances sur la radiolyse par des particules à Transfert d'Energie Linéique (TEL) élevé est encore incomplète⁹.

La radiolyse de l'eau conduit à la formation de produits radicalaires (e_{aq}^- , H^\bullet , HO^\bullet , HO_2^\bullet) et moléculaires (H_2O_2 , H_2). La concentration des espèces radiolytiques formées rapportée à la quantité d'énergie déposée par le rayonnement ionisant définit le rendement radiolytique. Ce rendement radiolytique varie en fonction de différents paramètres¹⁰ tels que le débit de dose, le pH et le TEL. Le TEL, qui est le dépôt d'énergie transféré par la particule incidente au milieu par unité de longueur, est un paramètre caractéristique du rayonnement ionisant. En effet il faut savoir qu'à l'échelle microscopique, l'énergie est déposée dans le milieu de façon très inhomogène.

Des expériences ont visé à étudier la radiolyse de l'eau sur une large gamme de TEL : des rayons X d'une dizaine de keV (TEL = 0,3 eV/nm) à des ions carbone de 975 MeV (TEL = 30 eV/nm). Nous avons pu réaliser des expériences à TEL élevé et constant dans le cas d'irradiations avec des ions lourds de haute énergie. D'autres expériences à TEL élevé et variable ont été menées avec des hélions de haute énergie. L'objectif est de caractériser l'effet d'une irradiation à TEL moyen ou constant sur les rendements radiolytiques expérimentaux. En effet, le TEL varie en fonction de la profondeur. Ces expériences sont une avancée puisqu'il existe peu de données pour les rayonnements de TEL élevé obtenus pour des particules de haute énergie.

L'importance de la température

Dans le cadre de ce travail, l'intérêt est également porté sur la radiolyse de l'eau à haute température.

En effet, dans le cadre de la gestion des déchets radioactifs, le combustible utilisé continue de dégager de la chaleur pendant des années alors que les processus de radiolyse se poursuivent même en dehors de la cuve du réacteur. De plus, il a été décidé que l'ensemble des déchets de moyenne et de haute activité à vie longue soient stockés dans des conteneurs en acier dont la température interne reste aux alentours de 90°C pendant plusieurs années. Il est donc intéressant d'en apprendre davantage sur l'évolution des mécanismes chimiques avec la

température puisque ce paramètre a une grande influence sur les valeurs des rendements de production des espèces ainsi que sur les vitesses de réaction.

Un autre objectif de ce travail a été d'étudier la radiolyse de l'eau à haute température et haute pression, et notamment dans le domaine supercritique, c'est-à-dire que l'eau se trouve dans des conditions de températures supérieures à 374°C et dans des conditions de pressions supérieures à 22,1 MPa. En effet, la littérature contient peu d'informations sur la chimie radicalaire de l'eau à haute température et haute pression. Or, l'eau supercritique n'a pas les propriétés physico-chimiques bien connues de l'eau à l'état liquide.

Les études portant sur la radiolyse de l'eau supercritique ont été motivées par le développement, lors de la prochaine génération de réacteurs nucléaires (GEN IV), d'un prototype de réacteurs nucléaires refroidis en utilisant l'eau supercritique¹¹. Ce nouveau type de réacteurs a pour avantages d'avoir une meilleure efficacité de conversion thermique, une structure plus simple, une amélioration sur certains points cruciaux comme la sécurité. Dans ces réacteurs, comme dans les Réacteurs à Eau Bouillante (REB) ou les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), l'eau est utilisée comme caloporteur et modérateur. L'eau est exposée à un champ intense de rayonnement ($> 10 \text{ kGy}\cdot\text{s}^{-1}$) composé de rayons γ et de neutrons rapides de 2 MeV entre autres. Comme démontré dans les REB et REP, deux produits de la radiolyse de l'eau, O_2 et H_2O_2 , provoquent une forte corrosion des matériaux qui composent le réacteur nucléaire. Il est primordial de surveiller et de contrôler la chimie de l'eau afin de limiter la présence de ces deux produits dans le circuit de refroidissement.

Mais l'effet des radiations induites sur l'eau ainsi que les processus de corrosion des matériaux utilisés à haute température sont méconnus. Les mécanismes primaires de la chimie sous rayonnement de l'eau pure sont bien connus à température ambiante et pour la plupart à des températures allant jusqu'à 300°C. Ils ont fait l'objet en 2009 d'un rapport réalisé par Elliot et Bartels¹². Il est donc nécessaire d'obtenir des données sur le mécanisme de la radiolyse au-delà de 300°C en vue des futures applications nucléaires.

Le système chimique et les techniques expérimentales

Afin d'étudier à la fois l'influence de TEL variés mais également l'influence de la température sur le mécanisme général de la radiolyse de l'eau, le plus pertinent est de se focaliser sur une espèce bien précise formée au cours de ce phénomène. Ainsi le radical hydroxyle HO^\bullet , espèce très oxydante, très réactive et qui joue un rôle majeur dans les processus de corrosion a fait l'objet d'une étude approfondie. Les différentes contraintes liées

à la détection de ce radical (propriétés spectrales peu avantageuses, durée de vie courte...) et aux conditions expérimentales complexes ont conduit à faire le choix de l'irradiation de solutions aqueuses d'acide bromhydrique HBr et de bromure de sodium NaBr. Ce système chimique s'avère être un moyen efficace pour suivre la cinétique et la réactivité du radical hydroxyle de manière indirecte. En effet, en présence de ces radicaux hydroxyles, les ions bromures sont oxydés en deux espèces majoritaires : Br_2^\cdot et Br_3^\cdot . La première espèce, Br_2^\cdot , a globalement une durée de vie courte ($< \mu\text{s}$ à température ambiante, avec l'augmentation de la température sa durée de vie devient plus courte). La radiolyse pulsée permet d'observer la cinétique de cette espèce. En revanche, l'ion tribromure, Br_3^\cdot , est beaucoup plus stable et a une durée de vie bien plus longue (plusieurs secondes à température ambiante). Des expériences de radiolyse stationnaire sont davantage adaptées à son étude.

Afin d'étudier le système HBr/NaBr, il a fallu développer des techniques expérimentales adaptées à l'observation de Br_2^\cdot et Br_3^\cdot sous différents types de rayonnement ionisant et dans des conditions de haute température. Ainsi, une cellule optique à haute température et haute pression a été développée dans le cadre de cette thèse afin de répondre aux problématiques amenées par les différentes expériences. Constituée d'inconel, métal très résistant vis-à-vis de la corrosion, elle permet de travailler à des températures allant jusqu'à 500°C et des pressions de 50 MPa. La fenêtre d'entrée des particules ionisantes, en inconel également, est assez fine pour permettre une bonne transmission des rayonnements (rayons X, électrons accélérés, ions lourds, hélions...) et donne une irradiation bien meilleure. Cette cellule a donc l'avantage d'être adaptée à tout type d'expérience, que cela soit pour des expériences de radiolyse stationnaire ou bien des expériences de radiolyse pulsée à l'échelle nanoseconde-picoseconde.

L'apport des simulations

Des simulations à l'aide de programmes informatiques permettent actuellement de prédire la concentration des différents produits issus de la décomposition de l'eau¹³. Elles nécessitent une grande connaissance de la dépendance en température des valeurs de rendements et des constantes de vitesse d'environ une cinquantaine de réactions. Nous avons ainsi réalisé des simulations de type Monte Carlo, simulations adaptées pour décrire la manière dont l'énergie se dépose dans le milieu. Nous avons également confronté nos résultats expérimentaux à ceux obtenus lors de simulations réalisées avec le logiciel CHEMSIMUL, logiciel qui permet quant à lui de bien décrire la chimie se produisant à partir de l'étape homogène¹⁴.

Bibliographie

1. Giesel, F., Über Radium und radioactive Stoffe. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35.
2. Giesel, F., Über den Emanationskörper aus Pechblende. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36.
3. Kernbaum, M., Sur la décomposition de l'eau par les rayons bêta du radium et par les rayons ultra-violets. *Le Radium* **1909**, 6, 225-228.
4. Debierne, A., Recherches sur les gaz produits par les substances radioactives. Décomposition de l'eau. *Ann. Phys.(Paris)* **1914**, 2, 97-127.
5. Fricke, H., Hart, E. J., Chemical dosimetry. In *Radiation dosimetry, 2nd ed.*, Academic Press: New York, 1966; Vol. 2.
6. Schmid, T. E., et al., Relative biological effectiveness of pulsed and continuous 20 MeV protons for micronucleus induction in 3D human reconstructed skin tissue. *Radiother. Oncol.* **2010**, 95, 66-72.
7. Katayama, T., et al., Radiation-induced polymerization of gum arabic in aqueous solution. *Food Hydrocolloid* **2006**, 20, 983-989.
8. Bouniol, P., Bjerbakke, E., A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium. *J. Nucl. Mat.* **2008**, 372, 1-15.
9. Mozumder, A., *Fundamentals of Radiation Chemistry*. San Diego, USA, 1999.
10. Wasselin-Trupin, V. Processus primaires en chimie sous rayonnement. Influence du Transfert d'Energie Linéique sur la radiolyse de l'eau. Université d'Orsay, 2000.
11. Squarer, D., et al., *Nuclear Engineering and Design* **2003**, 221 (1-3), 167-180.
12. Elliot, A. J., Bartels, D. M. *The Reaction Set, Rate Constants and g-Values for the Simulation of Radiolysis of Light Water over the Range 20° - 350°C Based on Information Available in 2008*. AECL report153-127160-450-001; 2009.
13. Frongillo, Y., et al., Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water-II. Nonhomogeneous chemistry. *Radiat. Phys. Chem.* **1998**, 51 (3), 245-254.
14. Kirkegaard, P., Bjerbakke, E. *Chemsimul : a simulator for chemical kinetics*, Roskilde, 1999.

Chapitre I. La radiolyse en solution : vers une étude aux conditions extrêmes de TEL et de température 9

I.	La radiolyse de l'eau.....	9
A.	Interaction rayonnement-matière	9
B.	Radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses	11
C.	Mécanismes de la radiolyse de l'eau.....	12
1.	L'étape physique	13
2.	L'étape physicochimique	13
3.	L'étape de chimie non homogène	15
4.	L'étape de chimie homogène	16
II.	Paramètres caractéristiques de la radiolyse en solution	18
A.	La dose et le débit de dose.....	18
B.	Le rendement radiolytique.....	19
1.	Définitions et généralités.....	19
2.	La dépendance temporelle des rendements radiolytiques	20
C.	Le transfert d'énergie linéique	21
1.	Formule de Bethe et pic de Bragg	21
2.	Structure des dépôts et constituants de la trace	25
3.	Faible TEL vs. TEL élevé : caractérisation.....	26
4.	Les limites de l'utilisation du TEL.....	29
III.	Deux espèces importantes dans la radiolyse en solution aqueuse	32
A.	L'électron hydraté e_{aq}^-	32
1.	Historique	32
2.	Propriétés spectrales	32
3.	Propriétés thermodynamiques de l'électron hydraté	33
4.	Réactivité de l'électron hydraté.....	33

5.	Détection de l'électron hydraté à différents TEL	34
B.	Le radical hydroxyle HO [•]	35
1.	Historique et origines	35
2.	Propriétés spectrales	35
3.	Propriétés thermodynamiques du radical hydroxyle	36
4.	Réactivité du radical hydroxyle	38
5.	Détection du radical hydroxyle	38
IV.	Diversité des paramètres physicochimiques	41
A.	Influence du débit de dose	42
B.	Influence du pH	42
C.	Influence de la concentration en capteurs chimiques	45
1.	La capture chimique : principe	45
2.	Quelques exemples de capteurs du radical HO [•]	46
3.	Capteurs utilisés dans ce travail	47
D.	Influence du TEL	47
1.	Irradiation avec des ions lourds énergétiques : intérêt	48
2.	Domaine d'utilisation des ions lourds	49
3.	Evolution des rendements radiolytiques de certaines espèces à TEL élevé	50
E.	Influence de la température sur la radiolyse	52
1.	La problématique du nucléaire	52
2.	Le domaine du supercritique et ses propriétés exceptionnelles	53
3.	Evolution des constantes de vitesse avec la température et modifications spectrales	55
4.	Nécessité de la capture chimique à haute température	57
	Conclusion	59
	Bibliographie du Chapitre I	61

Chapitre I. La radiolyse en solution : vers une étude aux conditions extrêmes de TEL et de température

Dans cette partie sont exposés les différents modes d'interaction des rayonnements ionisants avec la matière ainsi que les principaux mécanismes de la radiolyse en solution. Nous aborderons ensuite l'influence des conditions physico-chimiques sur le mécanisme réactionnel de la radiolyse jusqu'à des conditions extrêmes de transfert d'énergie linéique et de température.

I. La radiolyse de l'eau

A. Interaction rayonnement-matière

La radiolyse¹ représente l'ensemble des transformations chimiques provoquées dans la matière par l'absorption de l'énergie d'un rayonnement ionisant. Ce phénomène est décrit par l'interaction coulombienne entre le champ électrostatique des particules constituant le rayonnement ionisant et celui de la matière occasionnant à la fois le ralentissement des particules incidentes et un effet radiolytique initial (ionisation ou/et excitation) sur les molécules portant la plus grande densité électronique, c'est-à-dire souvent, le solvant.

Plusieurs types de rayonnements ionisants peuvent être distingués, selon qu'il s'agisse de particules massives chargées ou non ou de photons de haute énergie.

Les photons « ionisants » sont les rayons X et les rayons γ , qui se distinguent plus par leur mode de production que par leur énergie. Les rayons γ issus de la désintégration nucléaire de certains noyaux d'isotopes instables sont ceux pouvant atteindre les plus hautes énergies (généralement supérieures à 10 keV). Celle des rayons X issus des réorganisations en couche interne des cortèges électroniques des atomes est plutôt comprise entre 100 eV et 200 keV.

Lorsqu'il s'agit de particules massives, ce sont le plus souvent des électrons, des noyaux d'hélium, des neutrons et des ions lourds. Leur caractère ionisant provient alors de leur très grande vitesse et de leur charge. Leur énergie cinétique peut être acquise « naturellement »

par la désintégration d'un noyau radioactif : les termes historiques de particules β pour les électrons et de particules α pour les noyaux d'hélium sont utilisés. Le terme « particules accélérées » est plus couramment employé lorsque leur vitesse est obtenue graduellement avec des accélérateurs de particules.

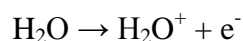
Nous verrons au cours de ce mémoire que nous avons utilisé différents types de rayonnements pour notre étude : des rayons X d'une dizaine de keV, mais aussi des électrons accélérés de 7 et 10 MeV (TEL = 0,3 eV/nm, des ions carbone de 975 MeV et des hélions de 70 MeV (TEL = 30 eV/nm). Nous exposerons donc dans un premier temps les processus d'interaction des photons avec la matière, puis les processus d'interaction particule chargée-matière. Il est en effet intéressant de connaître la manière dont ces différents rayonnements déposent leur énergie dans le milieu traversé. Les processus varient suivant le rayonnement.

Abordons tout d'abord le dépôt d'énergie par les rayonnements électromagnétiques. Pour des photons d'énergie inférieure à 10 MeV, trois principaux phénomènes peuvent se produire : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la matérialisation en paires. Leur poids statistique diffère selon leur énergie et les numéros atomiques des atomes constituant la cible.

Pour décrire les processus d'interaction particule chargée-matière, prenons le cas d'un dépôt d'énergie par des électrons. Les électrons de haute énergie, qu'ils soient de nature primaire (issus par exemple d'un accélérateur d'électrons), ou secondaire (formés par exemple par l'interaction de rayons γ avec la matière par l'effet Compton ou photoélectrique), vont interagir avec le solvant en provoquant principalement des ionisations de ce dernier. Il y a formation d'une paire électron-cation. La perte d'énergie des électrons se fait par trois modes principaux : les collisions inélastiques, le rayonnement de freinage, et l'effet Čerenkov.

- *Les collisions inélastiques*

Le champ électrique créé par le passage des électrons à travers un solvant entraîne l'excitation ou l'ionisation de ce dernier. Cette ionisation peut être considérée comme une collision inélastique entre les électrons incidents et ceux d'un noyau du solvant, et constitue ici le mode de transfert prépondérant de transfert de l'énergie au solvant. Dans le cas de l'eau :



- *Le rayonnement de freinage : Bremsstrahlung*

Toute particule chargée en accélération émet un rayonnement électromagnétique. C'est un phénomène bien connu étant utilisé dans les synchrotrons et leurs lignes de lumières. Les

électrons incidents passant au voisinage d'un noyau chargé $+Ze$ vont voir leur accélération modifiée, et perdre une partie de leur énergie. Le rayonnement de freinage, ou Bremsstrahlung, est donc une perte d'énergie par rayonnement de l'électron incident, lorsque la proximité d'un noyau d'un atome du solvant modifie son accélération. Cet effet est peu important pour une énergie initiale inférieure à 1 MeV.

- *L'effet Čerenkov*

L'effet Čerenkov est un effet comparable au franchissement du mur du son, mais pour la lumière : lorsqu'ils pénètrent dans un milieu donné d'indice $n > 1$, les électrons peuvent avoir une vitesse de groupe supérieure à la célérité de la lumière dans ce milieu. Il y a alors émission de photons (spectre continu avec un maximum d'intensité dans le bleu). Cette émission est synchrone avec la pénétration des électrons dans le milieu. Elle peut être utilisée comme source d'analyse interne dans les expériences de radiolyse pulsée picoseconde, mais sa forte intensité dans le bleu est alors gênante en détection nanoseconde, car elle peut engendrer une saturation des détecteurs.

B. Radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses

Il est intéressant d'étudier la chimie sous rayonnement des solutions aqueuses et notamment de l'eau. En effet, l'interaction entre les rayonnements ionisants et l'eau est présente dans plusieurs domaines. Tout d'abord dans le monde du nucléaire, l'eau est le fluide caloporteur le plus utilisé dans les réacteurs nucléaires. En effet, l'eau a de très bonnes propriétés thermiques (capacité calorifique élevée). L'eau est également un bon modérateur de la réaction nucléaire (elle capture une partie des neutrons issus de la fission nucléaire). C'est un composé qui n'est pas inflammable ni toxique. Elle est disponible en grandes quantités sur la planète et a un faible coût. De par cette utilisation, l'eau est soumise à une grande variété de rayonnements ionisants (neutrons, rayonnement γ , ions lourds...).

L'eau est un composé unique, abondant et vital sur Terre. Le corps humain et ses cellules sont composés majoritairement d'eau. L'étude de l'effet des rayonnements ionisants sur le corps humain consiste donc à étudier l'effet des rayonnements ionisants sur l'eau. De plus, les produits de la décomposition de l'eau peuvent interagir avec l'ADN. Par exemple, le radical hydroxyle peut entraîner des ruptures de brin d'ADN.

Nous venons de voir que tout au long du cycle du combustible nucléaire, la présence de l'eau fait qu'elle sera soumise dans de nombreuses étapes à des rayonnements ionisants de tout

type. Cette thèse n'a pas vocation à décrire toutes ces étapes mais elle tente uniquement de tenter de sortir de la description classique de la radiolyse de l'eau en élargissant le domaine de température et du type de rayonnement. Les connaissances en dehors de la température ambiante et des rayonnements γ ou électrons accélérés manquent en effet très vite et cela est bien visible en termes de bibliométrie. Nous reviendrons sur cette réflexion.

Les solutions aqueuses sont donc au centre de cette étude. Qui dit solution, dit aussi solvant et soluté. Or, nous savons que l'irradiation d'un milieu par un rayonnement énergétique (γ , X, électrons accélérés et autres particules ionisantes) provoque l'excitation et l'ionisation de molécules qui le composent, proportionnellement à la densité électronique des différents composants. Nous n'aborderons pas l'interaction nucléaire, par exemple très efficace avec des neutrons de 14 MeV (réacteur à fusion ITER), car les sections efficaces d'interaction des particules chargées avec les électrons de l'eau sont beaucoup plus élevées. Par conséquent, nous considérerons que pour une solution, la plupart de l'énergie est absorbée par les cortèges électroniques des molécules du solvant. Les effets directs sur les éventuels solutés seront négligés à chaque fois que leur concentration est inférieure à 1 M, en regard des effets qu'ils subiront plus tard en réagissant avec les espèces radiolytiques issues du solvant (effets indirects).

De plus, il nous apparaît important de souligner que les particules de haute énergie, telles que les ions lourds, interagissent davantage avec les différents solutés que le font les rayonnements de plus faible énergie. Les effets directs de l'irradiation peuvent alors devenir significatifs.

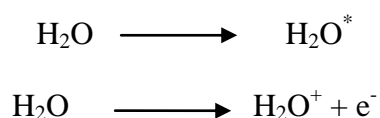
De là, il devient primordial de décrire la radiolyse de l'eau au travers du mécanisme réactionnel engendré par un tel phénomène et de caractériser les espèces formées au cours de cette décomposition de l'eau.

C. Mécanismes de la radiolyse de l'eau

Le processus général de l'apparition de modifications chimiques lors du passage d'un rayonnement ionisant commence avec le bombardement des molécules d'eau par un rayonnement ionisant de haute énergie et prend fin avec le rétablissement de l'équilibre chimique global. Ce processus peut être divisé en 4 grandes étapes temporelles.

1. L'étape physique

Cette étape correspond aux phénomènes qui permettent le transfert de l'énergie du faisceau ionisant incident au système chimique. Sa durée est inférieure à 1 femtoseconde. A cette échelle de temps, les molécules d'eau n'ont pas le temps de diffuser et seuls les processus électroniques sont possibles. Le résultat de cette absorption d'énergie, le long de la trajectoire du faisceau de particules énergétiques, est la production d'un grand nombre de molécules d'eau excitées électroniquement (H_2O^*) et ionisées (H_2O^+). Les réactions précurseurs de la radiolyse de l'eau sont :

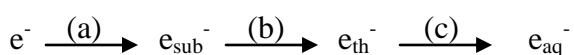


Certains électrons éjectés au cours de l'ionisation d'une molécule d'eau possède une énergie suffisante afin de conduire à l'ionisation ou l'excitation d'une, voire plusieurs molécules d'eau voisines.

Récemment des études théoriques ou des expériences sur des agrégats de molécules d'eau ont montré qu'une molécule d'eau pouvait être ionisée plusieurs fois simultanément par des dépôts d'énergie intenses². Cela a permis d'expliquer la formation d'atome d'oxygène précurseur de l'espèce radicalaire superoxyde HO_2^* lorsque l'eau était irradiée avec des ions accélérés très énergétiques comme Ar^{18+} de 3 GeV.

2. L'étape physicochimique

Cette étape englobe tous les processus qui mènent à l'établissement d'un équilibre thermique du système. Cette étape dure environ 1 picoseconde. Lors de celle-ci, l'électron secondaire éjecté de la molécule d'eau ionisée s'éloigne de l'endroit où il a été formé. Il transfère son énergie aux molécules avec lesquelles il entre en collision et atteint éventuellement l'équilibre thermique avec le liquide. Lors des 10^{-12} premières secondes du processus de la radiolyse de l'eau, l'électron éjecté interagit donc avec les molécules d'eau. A ce stade, il se nomme « *électron de subexcitation* » et perd le peu d'énergie qu'il lui reste par l'excitation des modes vibrationnels et rotationnels des molécules d'eau (a). Ce processus est suivi par sa thermalisation lorsqu'il atteint une énergie cinétique de 0,025 eV (b) à 25°C puis par sa solvation (hydratation) lorsque les molécules d'eau voisines s'orientent autour de lui (c) :

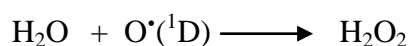


Cette cascade de changements rapides se produit en quelques picosecondes³. Les électrons peuvent avoir parcouru de 8 à 12 nm depuis l'endroit où ils ont été formés⁴.

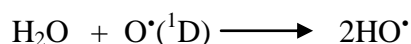
Les électrons en cours de thermalisation peuvent aussi être temporairement capturés par une molécule d'eau pour donner un anion moléculaire transitoire, H_2O^- . Cette anion, très instable, subit ensuite une dissociation pour donner principalement OH^\bullet et un hydrure H^- . Ce dernier n'est pas stable et réagit avec une molécule d'eau (attachement dissociatif) pour former du dihydrogène moléculaire H_2 ainsi qu'un anion hydroxyle HO^- . Cette dernière voie, importante en phase gazeuse, est considérée comme minoritaire dans l'eau par rapport à la thermalisation de l'électron.

Cette production d'hydrogène moléculaire se fait de manière indépendante à celle obtenue par recombinaison géminée de l'électron hydraté et n'est donc pas contrôlée par la présence éventuelle de capteurs⁵. Il semble également intéressant de préciser que cette partie non captable de H_2 augmente avec le TEL.

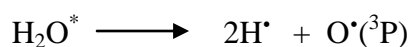
Les autres produits de l'étape physique, H_2O^+ et H_2O^* vont également subir quelques modifications chimiques. Tout d'abord, les molécules d'eau excitées, H_2O^* , subissent le plus souvent une dissociation pour conduire à la formation de H^\bullet et de HO^\bullet , mais elles sont également susceptibles de conduire à la formation de dihydrogène moléculaire et d'oxygène singulet $\text{O}^\bullet(^1\text{D})$. Ce dernier réagit ensuite rapidement avec l'eau pour former soit le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , soit deux radicaux HO^\bullet . Ces réactions sont résumées ci-dessous :



ou

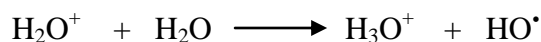


Une autre voie possible mais peu observée est la formation d'oxygène à l'état triplet :



La contribution de l'ensemble de ces réactions dans la formation des radicaux libres primaires issus de la radiolyse de l'eau est minoritaire par rapport à celle des processus d'ionisation.

L'ion H_2O^+ n'est pas stable et réagit rapidement avec une molécule d'eau pour donner le radical HO^\bullet et un ion hydronium H_3O^+ :



Cette voie apporte la plus grande contribution de radicaux hydroxyles.

A la fin de cette étape physico-chimique, c'est-à-dire 10^{-12} seconde après le passage du rayonnement ionisant, plusieurs espèces radiolytiques sont présentes en solution aqueuse : e_{aq}^- , HO^\bullet , H_3O^+ , HO^- et H^\bullet et H_2 .

3. L'étape de chimie non homogène

Cette étape, se produisant entre 10^{-12} - 10^{-6} s, consiste en la diffusion et réactions des espèces radiolytiques dans le but d'un rétablissement de l'équilibre chimique. Les produits de la décomposition de l'eau présents 1 picoseconde après le passage du rayonnement ionisant sont distribués de manière non homogène. L'énergie s'est déposée dans de petits volumes à l'intérieur desquels la concentration en espèces radiolytiques est élevée. Nous verrons dans la partie II de ce premier chapitre la description du dépôt d'énergie et nous caractériserons ces petits volumes, appelés grappes. La concentration des espèces contenues au sein de ces grappes diminue par l'association de deux phénomènes. Tout d'abord, ces espèces vont diffuser par mouvement Brownien à partir de l'endroit où elles ont été produites.

Tableau I-1 : Coefficients de diffusion des espèces intervenant dans la radiolyse de l'eau à température ambiante⁶.

Espèces	HO^\bullet	H^\bullet	H_2O_2	H_2	e_{aq}^-	H_3O^+	HO^-	O_2	HO_2^\bullet	$\text{O}_2^{\bullet-}$	HO_2^-
D ($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	2,2	7,0	2,3	4,8	4,8	9,3	5,3	2,4	2,3	1,7	1,4

Cette diffusion tend à homogénéiser la distribution des entités issues de la radiolyse de l'eau.

Des radicaux présents dans un même petit volume et qui n'ont pas pu s'échapper, vont réagir entre eux pour conduire à la formation de produits moléculaires tels que H_2O_2 et H_2 à l'intérieur des grappes.

Tableau I-2 : Principales réactions utilisées dans la description de la radiolyse de l'eau.

N° réaction	Réactions	Constantes de vitesse ⁷ ($10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	$e_{\text{aq}}^- + e_{\text{aq}}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$	0,55
2	$e_{\text{aq}}^- + \text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{HO}^-$	2,0

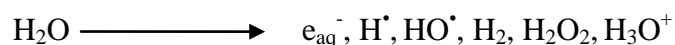
3	$\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \longrightarrow \text{H}_2$	0,8
4	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{HO}^-$	3,0
5	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	2,3
6	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,7
7	$\text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,0
8	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	14,3

Il est intéressant de constater qu'une certaine quantité de H_2O_2 et H_2 est déjà formée par recombinaison (réactions N°3 et N°6).

Une microseconde après le passage du rayonnement ionisant, la compétition entre réactions et diffusion libre permet de déterminer les valeurs des rendements primaires des radicaux libres et des produits moléculaires.

4. L'étape de chimie homogène

A partir de cette étape, soit entre 10^{-7} et 10^{-6} seconde après le passage du rayonnement ionisant, les produits radicalaires et moléculaires provenant de la radiolyse de l'eau sont répartis de façon homogène au sein du volume de la solution. La décomposition radio-induite de l'eau conduit à la formation de :



Ces espèces peuvent désormais réagir soit entre elles, soit avec un soluté potentiellement présent dans la solution. Dans le cas de l'eau pure aérée à pH neutre, voici les réactions qui peuvent être répertoriées durant cette étape (Tableau I-3).

Tableau I-3 : Réactions chimiques se produisant durant l'étape de chimie homogène.

N° réaction	Réactions	Constantes de vitesse ⁷ ($10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
9	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	0,7
10	$\text{HO}^\bullet + \text{O}_2^\bullet \longrightarrow \text{HO}^- + \text{O}_2$	1,0
11	$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	0,003
12	$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	0,005

13	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^- \longrightarrow \text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	1,3
14	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^- \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^-$	0,75
15	$\text{HO}^\bullet + \text{O}^\bullet \longrightarrow \text{HO}_2^-$	1,8
16	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{O}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HO}_2^- + \text{HO}^\bullet$	1,3
17	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{HO}_2^-$	2,0
18	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$	1,1
19	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2^\bullet$	1,9
20	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^\bullet + \text{HO}^-$	$16 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
21	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{HO}_2^- \longrightarrow \text{O}^\bullet + \text{HO}^-$	0,35
22	$\text{O}_2^\bullet + \text{O}_2^\bullet + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,18
23	$\text{H}^\bullet + \text{O}_2^\bullet \longrightarrow \text{HO}_2^-$	2,0
24	$\text{H}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,85
25	$\text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^\bullet$	0,004
26	$\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet$	2,1
27	$\text{H}^\bullet + \text{HO}^- \longrightarrow \text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,002
28	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,4 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
29	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^\bullet \longrightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	0,01
30	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^\bullet$	$8,0 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
31	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^\bullet \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	5,0
32	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$	3,6
33	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,0
34	$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$	$2,6 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
35	$\text{O}^\bullet + \text{O}^\bullet \longrightarrow \text{O}_2$	0,1
36	$\text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$	$1,8 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Ces réactions sont pour la plupart contrôlées par la diffusion car la rencontre de leur réactif générée par la diffusion suffit à les faire réagir. Les constantes de vitesse de ces réactions atteignent souvent $10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cela explique la disparition très rapide des radicaux

libres dès que l'irradiation est stoppée. A ce stade de chimie homogène, les concentrations des espèces chimiques peuvent être calculées à l'aide d'un modèle homogène déterministe c'est-à-dire par la résolution analytique du système d'équations différentielles correspondant au système d'équations chimiques du mécanisme.

Le schéma de la Figure I-3 résume l'ensemble du mécanisme réactionnel de la radiolyse de l'eau. A la suite de processus physiques et chimiques successifs, les rayonnements ionisants entraînent donc la formation de produits radicalaires et moléculaires. Leur nature et leur concentration dépendent de paramètres physico-chimiques.

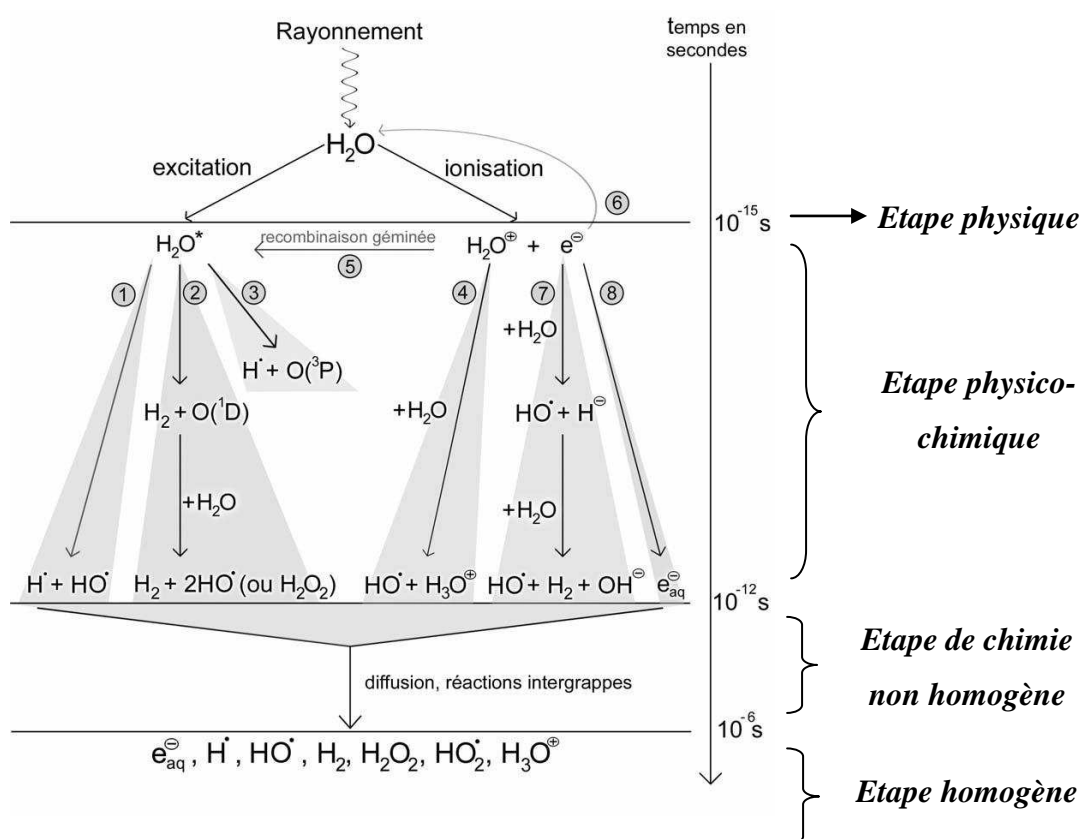


Figure I.1 : Mécanisme de la radiolyse de l'eau⁸.

II. Paramètres caractéristiques de la radiolyse en solution

A. La dose et le débit de dose

La dose est l'une des grandeurs caractérisant le dépôt de l'énergie du rayonnement ionisant à l'échelle macroscopique. On appelle dose, notée d , la densité d'énergie massique reçue par le milieu. L'unité employée est le Gray, noté Gy. Il est exprimé en joules par kilogramme de

matière : $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pour rendre compte de la durée pendant laquelle la dose est déposée, on définit le débit de dose « \dot{d} », comme l'énergie fournie à la matière par unité de temps. L'unité S.I. est le $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$.

B. Le rendement radiolytique

1. Définitions et généralités

Afin de pouvoir quantifier la formation des espèces radicalaires et moléculaires produites par les diverses réactions chimiques possibles, en fonction de l'énergie reçue par la solution, il est utile de définir la quantité de toute espèce X formée ou détruite par unité d'énergie déposée à l'instant t suite au passage du rayonnement ionisant. C'est ce qu'exprime le rendement radiolytique, noté $G_t(X)$ et exprimé en $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ (également exprimé en molécules formées pour 100 eV, avec la conversion : $1 \text{ molécule}\cdot(100 \text{ eV})^{-1} = 0,1036 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$).

$$G_t(X) = \frac{[X]_t}{\rho \times d}$$

avec $[X]_t$ la concentration de l'espèce X à un temps t donné et ρ la masse volumique de la solution irradiée en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Selon le temps t considéré, il est possible de distinguer deux types de rendements radiolytiques :

- les rendements radiolytiques des produits à la fin de l'étape physicochimique (notés $G_0(X)$) c'est-à-dire environ 1 picoseconde après le passage du rayonnement ionisant. Ils sont appelés **rendements radiolytiques initiaux**.
- les **rendements radiolytiques primaires** correspondent aux rendements radicalaires et moléculaires lorsque les espèces issues de la radiolyse du milieu ont échappé à la recombinaison (noté $G(X)$). Ces espèces sont réparties de façon homogène au sein du volume de la solution mais n'ont pas encore commencé à réagir avec le soluté présent ($t = 100 \text{ ns} - 1 \mu\text{s}$).

Dans le tableau ci-dessous sont rappelées quelques valeurs de ces rendements radiolytiques primaires lors de la radiolyse de l'eau sous rayonnement γ en milieu neutre et à température ambiante.

Tableau I-4 : Rendements radiolytiques primaires de la radiolyse de l'eau (milieu neutre) et sous rayonnement γ .⁹

Espèce chimique	e^-_{aq}	HO^\bullet	H^\bullet	H_2O_2	HO_2^\bullet	H_2
Rendement (en molécules pour 100 eV)	2.66	2.67	0.55	0.72	0	0.45

D'après le tableau I-4, les deux espèces majoritaires sont le radical hydroxyle, une espèce très oxydante et l'électron hydraté, réducteur très puissant. La plupart des molécules organiques et inorganiques présentes en solution seront donc sensibles à la radiolyse de l'eau.

2. La dépendance temporelle des rendements radiolytiques

Le bilan des rendements radiolytiques des espèces issues de l'irradiation d'un système dépend du temps auquel on s'intéresse. Ce travail portant essentiellement sur le radical hydroxyle, il est intéressant d'étudier la dépendance temporelle du rendement radiolytique de HO^\bullet .

Les valeurs de $G(HO^\bullet)$, 100 ns après le dépôt d'énergie du faisceau incident, sont bien connues. Cependant, son rendement initial n'est pas encore déterminé avec précision. Des mesures directes de $G(HO^\bullet)$ ont cependant été réalisées par Jonah *et al.*¹⁰. Ces auteurs ont mesuré la dépendance temporelle du rendement de HO^\bullet en suivant la décroissance de sa faible bande d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet. Une valeur de $6,1 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ a été estimée à 200 ps. D'autres valeurs ont été obtenues avec des méthodes de capture (méthode abordée plus tard dans ce chapitre) en utilisant le formiate ou les ions hexacyanoferrates^{8b}. La valeur souvent citée pour $G(HO^\bullet)$, de $6,1 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ à 200 ps est basée sur celle estimée pour les électrons hydratés ($4,7 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ à 200 ps). Ce rendement de HO^\bullet a été recalculé depuis : $5,3 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ à 200 ps à partir de valeurs obtenues pour $G(e^-_{aq})$. Mais Jay-Gérin et Ferradini¹¹ ont démontré que le rendement de HO^\bullet à 100 ps était plutôt proche de $4,6 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$.

A cette valeur expérimentale déterminée par Jonah et Miller s'ajoutent celles obtenues par simulations. Dans les années 1990, LaVerne et Pimblott ont modélisé la radiolyse de l'eau par une transformée de Laplace inverse pour examiner les processus physiques et chimiques. Un rendement de $G_{200 \text{ ps}}(HO^\bullet)$ compris entre $4,6$ et $4,8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ ¹² a été calculé. En 2000, cette valeur a été confirmée par les travaux¹¹ de Jay-Gérin et Ferradini par une simulation de type Monte Carlo : $G_{200 \text{ ps}}(HO^\bullet) = 4,8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$.

La valeur obtenue pour $G_{\text{capture}}(\text{HO}^\bullet)$ semble corrélérer correctement avec la tendance préalablement établie. Par contre, elle diffère significativement de la mesure de Jonah *et al.* probablement erronée du fait du coefficient d'extinction molaire employé pour le radical hydroxyle HO^\bullet et le rendement radiolytique attribué à l'électron hydraté.

L'évolution temporelle du rendement de HO^\bullet en fonction du type de rayonnement (γ , ions carbonés, ions argons) et durant une gamme de temps allant de quelques nanosecondes à la microseconde a été évaluée récemment en utilisant une sonde fluorescente¹³ et est à rapprocher d'autres données similaires¹⁴ obtenues pour des ions He^{2+} , des valeurs de rendements primaires obtenues par Yamashita *et al.*¹⁵ et des résultats de simulations Monte Carlo^{16, 17}. On constate un accord assez remarquable entre les rendements de HO^\bullet estimés par Baldacchino et ceux de Yamashita. La simulation Monte Carlo est aussi en accord avec ces résultats bien que les résultats obtenus avec la technique de fluorescence conduisent à des rendements de HO^\bullet relativement plus faibles par rapport à ceux obtenus par Yamashita avec des techniques d'absorption.

On voit bien que l'évolution du rendement radiolytique d'une espèce issue de la radiolyse de l'eau dépend du temps à laquelle on l'observe, mais aussi du type d'irradiation comme nous allons le détailler maintenant.

C. Le transfert d'énergie linéique

1. Formule de Bethe et pic de Bragg

Le dépôt d'énergie est un événement physique d'interaction entre la particule énergétique (ou rayonnement ionisant) et la matière qu'elle rencontre sur son passage. Cette étape est suivie par une succession d'événements tels que les processus d'excitation et d'ionisation qui mènent aux produits finaux de la décomposition du solvant. Les concentrations de ces espèces dépendent de la distribution spatiale des dépôts d'énergie dans le solvant.

L'un des aspects singuliers de la chimie sous rayonnement est la quantité d'énergie déposée dans le milieu par unité de longueur, caractérisée par la notion de **Transfert d'Energie Linéique** (TEL), introduite pour la première fois par Zirkle en 1952. Contrairement à l'absorption de la lumière UV-visible et IR qui est homogène, l'énergie du rayonnement ionisant est déposée dans la solution de manière non homogène. La visualisation directe des différentes trajectoires des particules α au moyen d'une chambre de Wilson a démontré le caractère non homogène du dépôt d'énergie.

Le TEL est le paramètre le plus largement et conventionnellement utilisé afin d'indiquer avec quelle densité le rayonnement ionisant dépose son énergie. Le TEL, est une mesure de la densité de déposition de l'énergie le long et à l'intérieur de la trace créée lors du passage d'une particule chargée.

Le TEL est défini par : $TEL = -\frac{dE}{dx}$

où dE est la quantité d'énergie moyenne cédée localement au milieu par la particule sur une distance dx . Il peut être considéré comme le « pouvoir d'arrêt » du milieu traversé. En général, cette grandeur s'exprime en $\text{keV}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. L'unité SI est le $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$. Comme nous l'avons déjà dit plus haut, on ne considèrera ici que la part d'énergie cédée aux électrons de la matière et non pas l'énergie cédée aux noyaux qui nécessite beaucoup plus d'énergie de la part de la particule incidente. D'autres travaux récents considèrent la fragmentation de la particule incidente et de la cible, mais ces études sont orientées sur les phénomènes se produisant dans les fins de traces (*vide infra*, i.e. Pic de Bragg).

Les paramètres physiques les plus importants qui caractérisent les irradiations avec des particules incidentes sont l'énergie cinétique E , la vitesse β et la charge effective Z_{eff} . Ces paramètres essentiels sont utilisés pour estimer le pouvoir d'arrêt et sont liés entre eux par les équations suivantes :

$$\beta = \sqrt{1 - \left(\frac{Mc^2}{Mc^2 + E}\right)^2}$$

$$Z_{\text{eff}} = Z[1 - \exp(-125\beta Z^{-(2/3)})]$$

où M et Z sont respectivement la masse et le numéro atomique de l'ion incident ; c est la vitesse de la lumière dans le vide.

La théorie de Bethe sur le TEL décrit la perte d'énergie moyenne due aux interactions électromagnétiques entre les particules chargées qui sont accélérées et les électrons des atomes qui absorbent l'énergie.

Tenant compte de quelques approximations, les expressions des TEL pour un ion peuvent être représentées dans une forme plus compacte par la formule de Bethe :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \frac{4\pi e^4}{mc^2} (N_{\text{cib}} Z_{\text{cib}}) \left(\frac{Z_{\text{eff}}^2}{\beta^2}\right) \ln \frac{2mc^2\beta^2}{I}$$

où m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron, N_{cib} et Z_{cib} sont respectivement la densité et le numéro atomique des atomes présents dans la cible. I est le potentiel moyen de tous les potentiels d'excitation et d'ionisation des électrons liés du matériau qui constitue la cible.

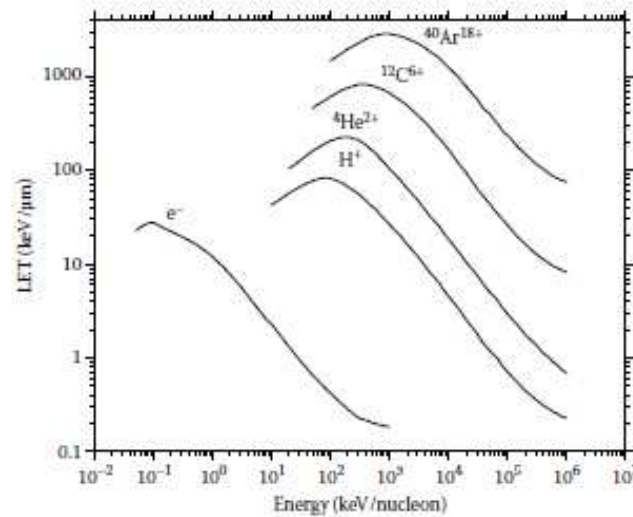


Figure I-2 : Quelques valeurs de TEL de certains ions lourds en fonction de l'énergie.¹⁷⁻¹⁸

En regardant l'expression du TEL pour un ion accéléré, on constate que celui-ci est approximativement proportionnel à $1/\beta^2$ si on considère que la vitesse β n'est pas trop faible. Par conséquent, la valeur du TEL est faible quand l'énergie de l'ion est grande. Inversement, plus l'énergie de l'ion est petite, plus la valeur du TEL est importante. En d'autres termes, à l'entrée de la particule ionisante dans la matière, son pouvoir d'arrêt est relativement faible puis elle perd son énergie au fur et à mesure des interactions. Avec la perte de vitesse, la valeur de TEL augmente, ce qui accélère l'augmentation du pouvoir d'arrêt du milieu et la décroissance de la vitesse de la particule.

Juste avant l'arrêt de la particule, on observe un phénomène qui englobe deux effets se produisant simultanément : la vitesse de l'ion lourd diminue brutalement et son TEL augmente considérablement (cf Figure I-3).

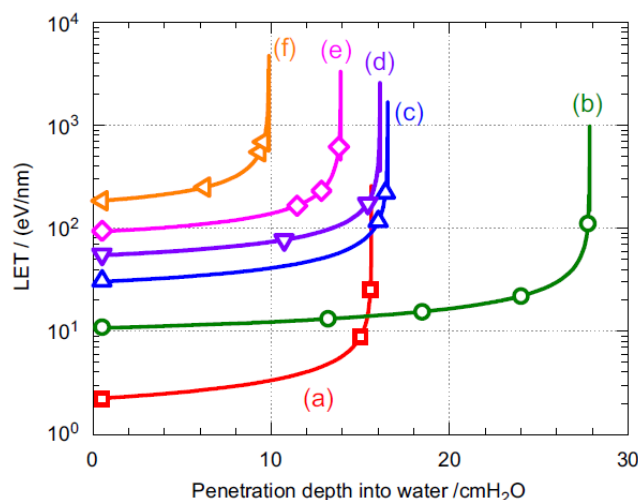


Figure I-3 : Dépôt d'énergie de particules en fonction de la pénétration dans l'eau. De (a) à (f) : $^4\text{He}^{2+}$ (150 MeV/u), $^{12}\text{C}^{6+}$ (400 MeV/u), $^{20}\text{Ne}^{10+}$ (400 MeV/u), $^{28}\text{Si}^{14+}$ (490 MeV/u), $^{40}\text{Ar}^{18+}$ (500 MeV/u) et $^{56}\text{Fe}^{26+}$ (500 MeV/u).^{15b}. Utilisation du code SRIM¹⁹.

Ce pic de dépôt d'énergie est appelé pic de Bragg du nom du physicien l'ayant caractérisé en 1903. En effet le nombre d'ionisations est plus important en fin de trace. Plus l'ion traverse la matière lentement, plus la section efficace d'ionisation et d'excitation augmente. A ce niveau la section efficace d'interaction nucléaire augmente aussi, et la part des réactions nucléaires générant des noyaux de recul ou des fragmentations de la particule incidente devient non négligeable. Comme on peut le voir sur la Figure I-3, ce pic a lieu sur une épaisseur de matière assez faible (quelques millimètres) pour des ions incidents très énergétiques. On comprend alors pourquoi assez peu d'articles traitent des réactions chimiques dans le pic de Bragg. Néanmoins très récemment le rendement radiolytique de HO^\bullet a été analysé dans cette zone très petite de l'espace en utilisant une sonde fluorescente et un modèle de calcul de dose (logiciel PHITS)²⁰.

Pourtant le pic de Bragg a toute son importance dans l'utilisation des faisceaux d'ions en protonthérapie ou plus généralement en hadronthérapie²¹. La localisation fine, parfaite et prévisible du dépôt d'énergie au pic de Bragg a en effet au moins deux avantages : la cible potentielle qui est en l'occurrence une tumeur peut être « détruite » avec précision et les tissus sains à proximité sont beaucoup moins affectés qu'en radiothérapie avec des rayonnements X. car le TEL y est plus faible.

2. Structure des dépôts et constituants de la trace

La manière dont se dépose l'énergie et dont sont distribuées les espèces chimiques doit être étudiées afin de mieux appréhender la chimie induite dans le milieu. Pour comprendre cette chimie il faut s'intéresser aux traces et à leur structure.

Le terme trace représente une région plus large le long de la trajectoire de la particule accélérée où un grand nombre de grappes sont couplées, les grappes étant des petits volumes hétérogènes contenant des espèces radiolytiques. Il existe d'autres entités bien distinctes les unes des autres et qui constituent la trace. Elles ont été définies par Mozumder et Magee²² dès les années 1960. La description de la distribution spatiale du dépôt d'énergie permet de bien définir ces entités.

Ainsi, le dépôt d'énergie apparaît durant l'étape physique décrite auparavant. Il est fortement inhomogène, de l'échelle du nanomètre jusqu'au micromètre pour deux raisons majeures. D'une part, l'électron secondaire, éjecté lors de l'ionisation de la molécule d'eau, ne cède son énergie à chaque collision que par des paquets très variables et aléatoirement répartis sur sa trajectoire, ces paquets étant d'énergie suffisante (22-23 eV) pour ioniser ou exciter une molécule d'eau. D'autre part, parce que le TEL de l'électron augmente lorsque son énergie diminue.

Lorsque l'électron perd de faibles quantités d'énergie par ionisations successives (typiquement moins de 100 eV), l'électron secondaire formé sera caractérisé par un TEL élevé, c'est-à-dire qu'il transférera son énergie très rapidement, et donc sur un domaine spatial restreint qui est appelé grappe (ou « spur » en anglais). Il produit localement quelques ionisations et excitations du solvant. Le diamètre de ces grappes est de 2 à 3 nm et contient typiquement 3 à 5 molécules ionisées, et autant de molécules excitées²³.

Les pertes d'énergie un peu plus élevées de l'électron incident sont bien moins fréquentes (entre 100 et 500 eV) entraînent la formation d'amas de grappes appelés essaims (« blobs » en anglais), puisque chaque électron secondaire peut former sa propre grappe. Les pertes d'énergies plus élevées (dépôt d'énergie entre 500 et 5000 eV) donnent naissance à des trajectoires secondaires (« short tracks » en anglais) plus ou moins longues selon l'énergie transférée. Ces trajectoires se développent à partir de la trace principale. Dans le cas de dépôts d'énergie supérieurs à 5 keV, les électrons secondaires formés possèdent l'énergie nécessaire pour donner naissance à une branche d'ionisations et d'excitations sur une trajectoire différente de celle de la trace principale. Ce concept d'entités permet de mieux visualiser la

structure interne de la trace et de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques qui s'y produisent. Il permet de se rendre compte de l'hétérogénéité du milieu et permet d'expliquer la manière dont les vitesses de réactions se produisant sous irradiation vont être affectées.

Le schéma de la figure I-4 permet de mieux visualiser les différentes entités qui constituent une trace.

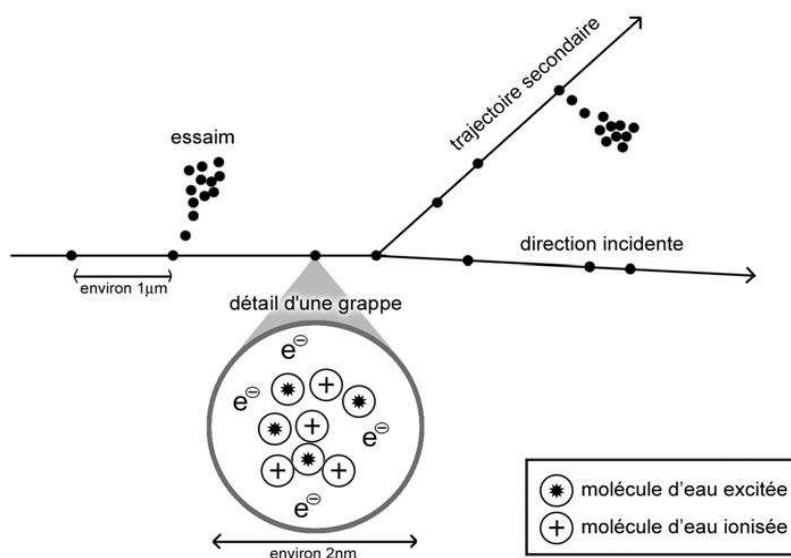


Figure I-4 : Description schématique du dépôt d'énergie.

3. Faible TEL vs. TEL élevé : caractérisation

La figure I-5 montre la diversité des rayonnements quand il s'agit de les différencier sur le critère du TEL.

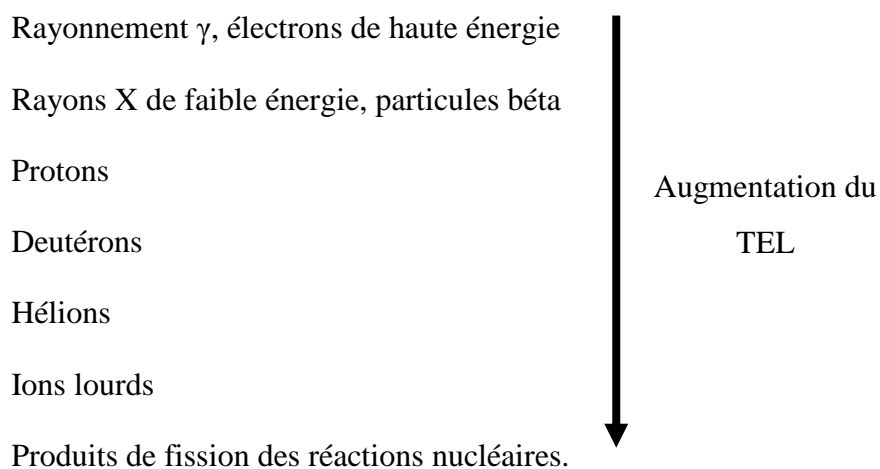


Figure I-5 : Classification des différents rayonnements ionisants en fonction de la valeur du TEL.

Les processus, s'achevant au bout d'une picoseconde, font partie des étapes physico-chimiques et sont censés être communs pour les ions lourds de haute énergie et les électrons. En effet, la majeure partie de l'énergie est communément déposée par les électrons secondaires. Cependant, la distribution spatiale de ces produits initiaux dépend fortement du type et de la vitesse de l'ion projectile, ce qui détermine la densité du dépôt d'énergie aussi bien que les angles et énergies d'éjection des électrons secondaires. Après l'étape physicochimique, les produits de la radiolyse de l'eau commencent à réagir entre eux après avoir diffusé depuis leur lieu de formation. De telles réactions sont appelées réactions intra-traces. Plus la distribution initiale est dense, plus les réactions intra-traces sont favorisées. Par conséquent, les rendements chimiques après ou pendant les réactions qui se produisent dans les traces dépendent fortement à la fois du type d'ion lourd mais aussi de son énergie. En général, les rendements des produits moléculaires (H_2 et H_2O_2) sont plus importants au fur et à mesure que le TEL augmente, tandis que les rendements radicalaires (e_{aq}^- , H^\bullet , HO^\bullet) diminuent.

Un grand nombre d'expériences et d'études ont montré que les proportions des produits formés lors de la radiolyse de l'eau dépendent fortement des distances séparant les espèces primaires de la radiolyse entre elles le long de la trace d'ionisation. Cette distribution fait référence à la structure de la trace. La structure de la trace, combinée au schéma réactionnel et aux rendements des espèces primaires est à la base de la chimie sous rayonnement³.

- *Irradiation à faible TEL et espèces présentes dans la trace*

Dans les solvants, les premiers radicaux libres formés sont supposés être distribués dans les grappes, favorisant les réactions de recombinaison entre radicaux selon le mécanisme suggéré par Allen²⁴. A faible TEL, il est convenu d'affirmer que les grappes sont séparées d'une grande distance entre elles par rapport à leur diamètre qui est de quelques nanomètres environ et que l'énergie déposée dans chaque grappe est d'une dizaine d'eV. Si on considère que l'énergie moyenne déposée dans chaque grappe est d'environ 50 eV²⁵, cela signifie qu'en moyenne les grappes sont séparées le long d'une trajectoire d'une distance de :

$$d = \frac{50 \times 2}{\text{TEL}}$$

A faible TEL (typiquement 0,3 eV/nm, TEL moyen dans l'eau d'électrons accélérés à 1 MeV), les grappes sont donc séparées de plusieurs centaines de nanomètres²⁶. Cela signifie donc que la trace entière doit être considérée comme une succession de grappes déposées

aléatoirement le long d'une trajectoire à chaque fois qu'une collision se produit (description valable seulement dans le cas où l'on considère que les particules ionisantes n'interfèrent pas entre elles. A plus forte dose, cette description n'est plus valable). Ainsi, il est clair que les grappes formées lors d'une irradiation à faible TEL sont très éloignées les unes des autres le long de la trace lors de leur formation initiale. La probabilité d'un recouvrement de celles-ci est donc très faible lors des premières étapes clés de la radiolyse. Avec le temps, elles vont ensuite s'étendre et le recouvrement deviendra possible.

- *Irradiation à TEL élevé et structure de la trace engendrée*

Quand une particule chargée est accélérée, elle possède une grande quantité d'énergie. Elle dépose en grande partie son énergie lors d'interactions coulombiennes avec la matière. Pour les ions lourds de haute énergie et de TEL élevé, les interactions électroniques sont prédominantes, ce qui entraîne l'éjection d'électrons secondaires de haute énergie. Ces électrons secondaires déposent également leur énergie lors d'interactions coulombiennes et des électrons tertiaires sont ainsi obtenus. Il est à noter que les électrons de n'importe quelle génération produits lors de ces étapes sont en fait considérés comme étant tous des électrons secondaires.

En augmentant le TEL de la particule servant de projectile (typiquement 30 keV/ μm , TEL moyen dans l'eau d'ions carbone de 1 GeV ou d'hélium de 70 MeV), la distance qui sépare les grappes formées lors de dépôts d'énergie est bien plus faible. En effet, les dépôts sont plus denses et la distribution de l'énergie est bien plus dense. La superposition est même fréquente. Les grappes sont donc très proches les unes des autres et forment une structure cylindrique le long de la trace (appelée cœur) dans laquelle la concentration en radicaux est élevée^{3, 26}. La probabilité de recombinaison entre radicaux est donc plus grande que celle de la diffusion de ces espèces dans la solution irradiée. Par conséquent, **les rendements radicalaires diminuent alors que les rendements moléculaires augmentent**. Autour de cette structure cylindrique vont naître des traces secondaires à l'instar de celles observées à faible TEL mais celles-ci sont bien plus nombreuses et denses du fait que les électrons secondaires qui les engendrent sont très énergétiques.

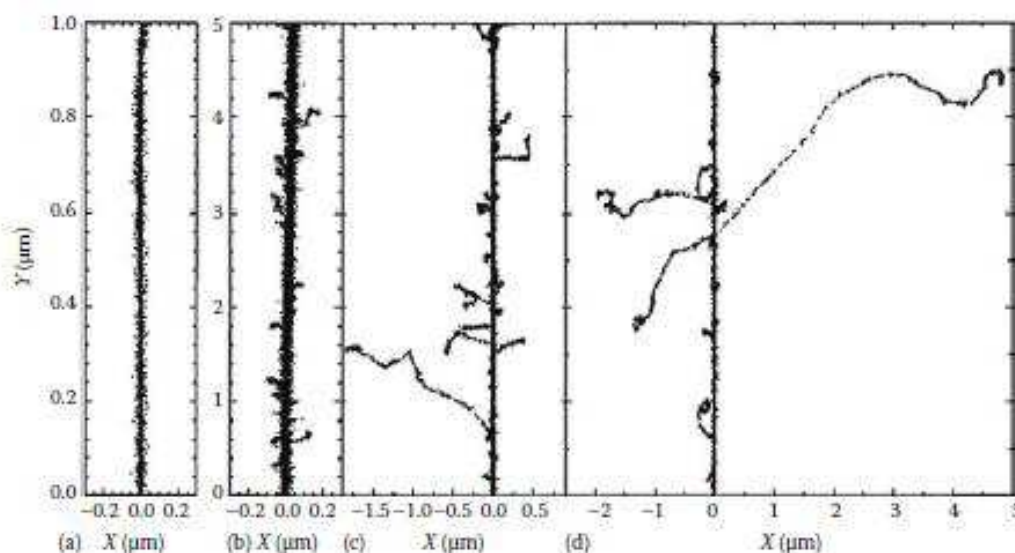


Figure I-6 : Illustration de différents segments de trace d'ions calculés (à 10^{-13} s) pour (a) $^1\text{H}^+$ (0,15 MeV/u), (b) $^4\text{He}^{2+}$ (1,75 MeV/u), (c) $^{12}\text{C}^{6+}$ (25,5 MeV/u) et (d) $^{20}\text{Ne}^{10+}$ (97,5 MeV/u). Les ions projectiles sont générés à l'origine ($X = 0$) et ont le même TEL le long de l'axe Y (70 keV/μm)²⁷.

De plus comme le montre la figure I-7, on constate qu'à un TEL donné, la structure de la trace dépend fortement de la nature de l'ion incident. Cela a déjà été observé lors de nombreux précédents travaux^{28, 29}.

4. Les limites de l'utilisation du TEL

Les électrons secondaires éjectés après le passage du rayonnement ionisant parcourent une plus grande distance et s'éloignent de la trace principale quand la vitesse de la particule incidente augmente (du proton au néon). En d'autres termes, bien que chacune de ces particules déposent la même quantité d'énergie sur leur chemin (même TEL), cette énergie est cédée à un volume qui augmente avec le nombre atomique Z de la particule incidente. Cela indique que les particules à Z élevé ont en moyenne la plus faible densité d'espèces réactives. La structure de la trace dépend fortement de la nature de l'ion projectile à un TEL donné. Cette observation est en accord avec la théorie de Bethe sur le pouvoir d'arrêt et montre que **la notion de TEL ne suffit pas à caractériser les effets chimiques du rayonnement à l'intérieur des traces créées par les particules chargées plus lourdes.**

Ce n'est donc pas un critère unique dans la description des effets des rayonnements ionisants sur la structure des traces créées par les ions lourds. Des chercheurs ont donc tenté de trouver d'autres paramètres qui permettraient de corrélérer les rendements en fonction du type du rayonnement. Ainsi afin de remplacer le paramètre TEL, de nouveaux facteurs ont été

introduits comme Z^2/β^2 (travaux de Appleby³⁰ et de Katz³¹) ou MZ^2/E (travaux de Pimblott³²). Par l'utilisation de ces paramètres, plusieurs données concernant les rendements radiolytiques ont pu être davantage corrélés, ce qui n'était pas le cas lors de l'utilisation du TEL.

En 1978, Katz avait déjà exprimé l'idée qu'il ne faut pas moins de deux paramètres pour décrire la structure de la trace et qu'un seul et unique paramètre ne suffit donc pas à décrire complètement les effets observés. Z_{eff}^2 est corrélé au libre parcours moyen pour les interactions physiques de l'ion projectile avec la matière alors que β^2 est corrélé à l'énergie la maximale de l'électron secondaire. Ainsi, Z_{eff}^2 peut être considéré comme un indicateur de la densité de la trace le long de la trajectoire du projectile alors que $1/\beta^2$ peut être vu comme celui de la densité de la trace perpendiculairement à la trajectoire du projectile. En combinant ces 2 indicateurs, la densité 3D de la trace est brièvement estimée conduisant à un meilleur paramètre que le TEL dans le but d'unifier les rendements des produits de la radiolyse qui sont fortement affectés par la densité 3D de la trace.

Cependant, il ne faut pas oublier que le dépôt de l'énergie et les effets du rayonnement lors des étapes précurseurs de la radiolyse ont une nature stochastique et que par conséquent ces phénomènes ne peuvent être décrits parfaitement par une paramétrisation déterministe.

Malgré toutes ses limites d'utilisation, le TEL continue d'être le paramètre dominant quand on aborde la chimie sous rayonnement avec des ions lourds.

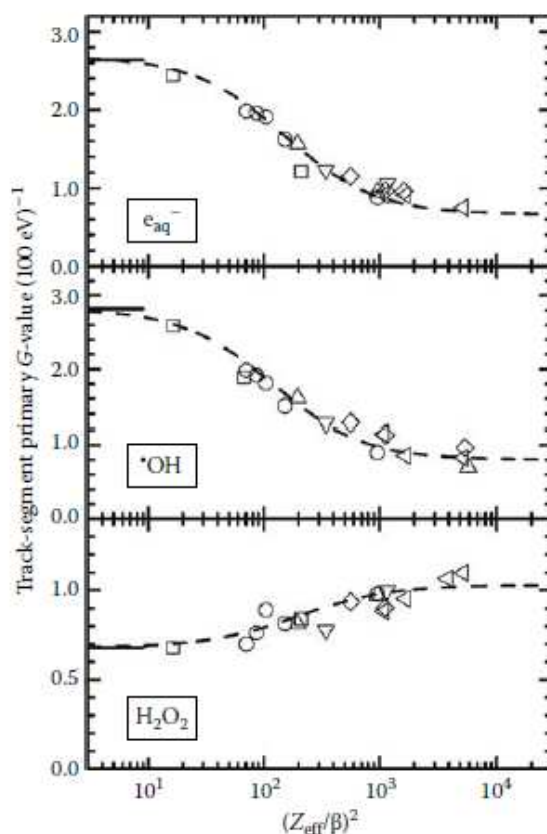


Figure I-7 : rendements primaires de e_{aq}^- , HO^\bullet et H_2O_2 en fonction de la valeur de (Z_{eff}/β^2) . Les différents symboles représentent les travaux de Yamashita^{15a} et sont situés sur une ligne en pointillés déterminée en regroupant l'ensemble des résultats obtenus sur ces rendements à différents TEL.

Ainsi la radiolyse de l'eau à faible TEL conduit à la formation de radicaux libres et de produits moléculaires : e_{aq}^- , H_3O^+ , H^\bullet , H_2 , HO^\bullet , H_2O_2 , HO_2^\bullet ^{33, 34, 35}. Dans des conditions normales d'irradiation (débit de dose raisonnable limitant ainsi l'effet direct), ces produits sont générés de manière inhomogène dans les grappes à une échelle inférieure à la picoseconde le long de la trace du faisceau incident^{27,36}. A température et pressions ambiantes, l'homogénéité est atteinte 1 microseconde après le dépôt d'énergie. La trace qui s'était formée lors du passage de la particule ionisante a alors totalement disparu. Les produits radicalaires et moléculaires sont maintenant libres de réagir avec des solutés présents dans la solution. Parmi ces produits radicalaires, certains ont des rendements radiolytiques primaires élevés et sont également très réactifs. Ils sont donc dignes d'intérêt dans les processus chimiques qui suivent le phénomène de la radiolyse de l'eau.

III. Deux espèces importantes dans la radiolyse en solution aqueuse

A. L'électron hydraté e_{aq}^-

1. Historique

Les recherches intensives initiées sur l'électron hydraté ainsi que sur son spectre d'absorption et sa cinétique permettent de mieux appréhender les phénomènes qui se produisent lors du passage de rayonnements ionisants. L'électron solvaté au sein de l'ammoniac, de la méthylamine ou de l'éthylamine est connu depuis de nombreuses années. Par contre cela fait à peine une cinquantaine d'années que Hart et Boag ont identifié pour la première fois l'électron hydraté au sein de solutions aqueuses irradiées, d'après la nature du spectre d'absorption et l'observation d'une atténuation de ce spectre en présence d'accepteurs d'électrons (O_2 , CO_2 et N_2O)³⁷. Cette identification a été par la suite confirmée par de nombreuses études réalisées, entre autres, par Hart, Anbar et Boag en déterminant dans un premier temps, les constantes cinétiques des réactions entre l'électron hydraté et des composés aromatiques, puis dans un deuxième temps, les propriétés de cette espèce à la fois dans l'éthylène diamine et des solutions aqueuses de sels³⁸.

2. Propriétés spectrales

Le spectre d'absorption de l'électron hydraté est connu dans divers solvants. Dans l'eau, sa bande d'absorption est très intense (cf Figure I-9).

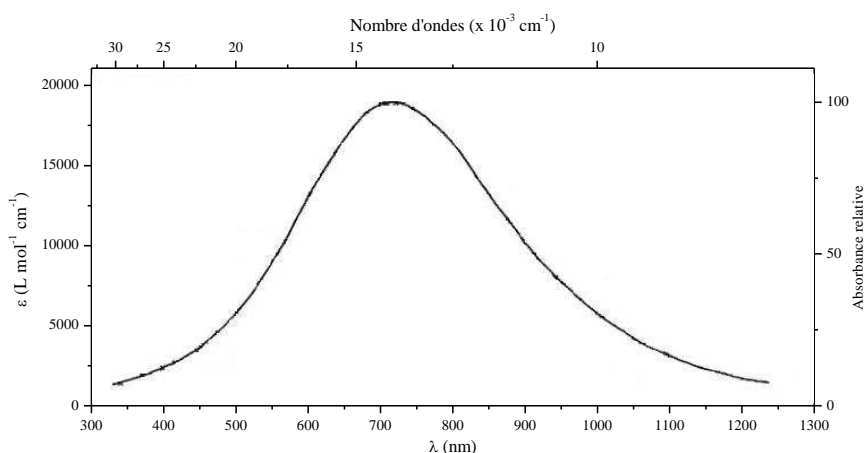


Figure I-8 : Spectre de l'électron hydraté dans l'eau pure³⁹.

Elle permet d'avoir une signature de sa réactivité avec des solutés notamment à température ambiante. A température plus élevée, comme on le verra plus loin, cette signature traduit aussi son interaction avec les molécules d'eau de la sphère de solvation.

Ce spectre présente une forte bande d'absorption dans le domaine du visible et dans la région du proche infrarouge. Le coefficient d'extinction molaire de l'électron hydraté dans l'eau pure a été calculé par Jou et Freeman en 1977 : $\varepsilon_{720\text{ nm}}(e_{\text{aq}}^-) = 19000\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 720 nm, son maximum d'absorption à température ambiante. Cette valeur est celle employée dans la plupart des études même si une réévaluation a été effectuée très récemment par Bartels ($\varepsilon_{720\text{ nm}}(e_{\text{aq}}^-) = 22700\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour une température de 20°C)⁴⁰. Mais cette valeur reste très controversée dans la communauté de la chimie sous rayonnement.

3. Propriétés thermodynamiques de l'électron hydraté

La formation de l'électron hydraté correspond à une réaction qui nécessite un apport d'énergie suite à l'absorption du rayonnement ionisant selon la valeur de ΔG° indiquée dans le Tableau I.5.

L'électron hydraté est l'espèce la plus réductrice parmi tous les produits de décomposition de l'eau. En effet, il n'oxyde aucune autre espèce à l'exception de lui-même lors de sa réaction de dismutation. Il possède également un caractère basique puisque le couple acido-basique auquel il appartient affiche un pKa de 9,6.

Tableau I.5 : Propriétés thermodynamiques de l'électron hydraté^{41,42}.

$\Delta G^0(e_{\text{aq}}^-)$	-150 kJ·mol ⁻¹
$E^0(\text{H}_2\text{O} / e_{\text{aq}}^-) : n\text{H}_2\text{O} + e^- \longrightarrow e_{\text{aq}}^-$	-2,87 V _{ENH}
$E^0(e_{\text{aq}}^- / \text{H}_2) : e_{\text{aq}}^- + e_{\text{aq}}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$	2,87 V _{ENH}

4. Réactivité de l'électron hydraté

Bien qu'étant une espèce thermodynamiquement stable et dans un état fondamental, l'électron hydraté est très réactif si on en juge les valeurs élevées des constantes cinétiques des réactions auxquelles il participe.

Tableau I-6 : Principales réactions dans lesquelles l'électron hydraté est impliqué.

N° réaction	Réactions	Constantes de vitesse ($10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	$e_{\text{aq}}^- + e_{\text{aq}}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$	0,55
2	$e_{\text{aq}}^- + \text{H}^\bullet \longrightarrow \text{H}_2 + \text{HO}^-$	2,0
4	$e_{\text{aq}}^- + \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{HO}^-$	3,0
5	$e_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	2,3

L'électron hydraté produit essentiellement des réactions de réduction souvent rapides car elles consistent en réalité en une simple capture électronique. En milieu acide, l'électron hydraté réagit très rapidement avec H_3O^+ et est ainsi converti en atomes d'hydrogène, ce qui conduit à des rendements plus faibles en e_{aq}^- et plus forts en H^\bullet dans le cas d'un milieu acide.

Seule la réaction avec l'eau (réaction N°20, Tableau I-3), est lente permettant à cette entité d'être étudiée en milieu neutre.

Cette réactivité est liée à des facteurs propres du milieu dans lequel se produit l'irradiation mais également à la nature des espèces soit issues de la radiolyse, soit déjà présentes (solutés).

5. Détection de l'électron hydraté à différents TEL

Beaucoup de travaux sur l'électron hydraté ont été menés avec des rayonnements à faible TEL. Cependant, les expériences à TEL élevé sur cette même espèce demeurent plutôt rares. La première raison vient du fait que les accélérateurs d'électrons sont bien plus accessibles et nombreux que les accélérateurs d'ions. La seconde raison vient du fait que les sources de rayonnement à faible TEL mais aussi les accélérateurs d'ions lourds actuels peuvent difficilement fournir une impulsion ultra courte d'une durée de quelques dizaines de ns. Actuellement, la radiolyse pulsée permettant de travailler avec un faisceau d'ions lourds couplé à une très grande résolution temporelle (inférieure à la microseconde) est seulement envisageable en France sur le cyclotron du GANIL à Caen⁴³. Par conséquent, l'observation directe de l'électron hydraté est limitée à une échelle de temps supérieure à la microseconde. En raison de cette contrainte, le comportement de l'électron hydraté, produit lors de la radiolyse avec des ions lourds, a été évalué par l'intermédiaire de mesures indirectes pour lesquelles l'électron hydraté est converti en une espèce plus stable, facilement détectable, et

quantifiable avec précision en utilisant des réactions de capture. A température ambiante, la capture de l'électron hydraté a pu être observée en utilisant des solutions de méthylviologène⁴⁴ et d'ions sélénates⁴⁵. La capture de l'électron a également été étudiée en présence de solutions saturées en protoxyde d'azote⁴⁶ et en présence de protons et de cations métalliques⁴⁷ comme Cd^{2+} et Zn^{2+} .

B. Le radical hydroxyle HO^\bullet

Dans cette partie, il sera traité des principaux phénomènes physicochimiques impliquant le radical hydroxyle en milieu aqueux, puis du problème de sa détection qui est intimement lié à sa réactivité.

1. Historique et origines

Le radical HO^\bullet est l'espèce qui a le pouvoir d'oxydation le plus grand parmi tous les produits issus de la radiolyse de l'eau. Il est le principal responsable des dégâts causés sur l'ADN par exemple à travers des actions indirectes du rayonnement ionisant.

Le radical hydroxyle peut être considéré formellement comme un fragment de molécule d'eau. Cette dernière étant une molécule particulièrement stable, son éclatement en fragments nécessite *a priori* l'apport d'une énergie importante. Le phénomène de radiolyse de l'eau répond à ces critères et constitue une source de HO^\bullet .

2. Propriétés spectrales

L'absorption dans l'UV du radical hydroxyle dans l'eau (Figure I-10) est relativement faible, le maximum ayant été déterminé à 235 nm avec $\epsilon = 600 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ⁴⁸. Cette valeur très faible à laquelle s'ajoute celle de la longueur d'onde du maximum d'absorption difficilement accessible rendent l'observation directe du radical HO^\bullet difficile. La détection par la méthode des capteurs a donc été jusqu'à présent employée pour répondre à cette difficulté.

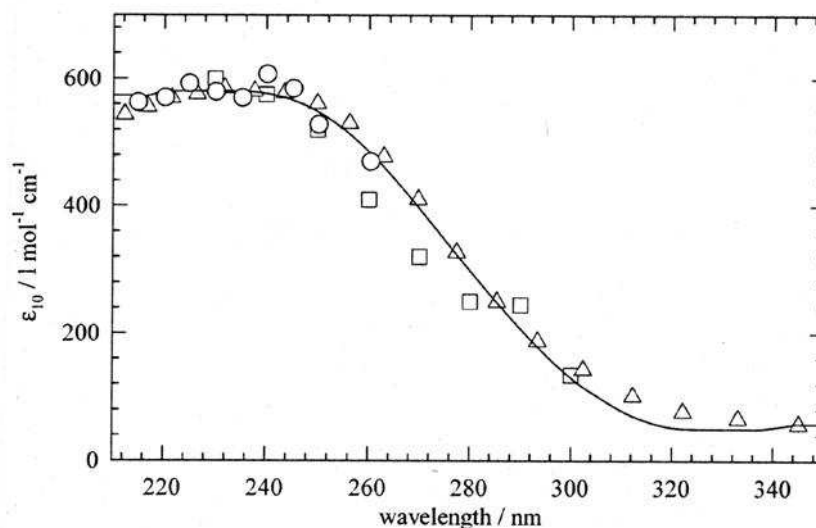


Figure I-9 : Spectre du radical HO• dans l'eau.

3. Propriétés thermodynamiques du radical hydroxyle

- *Liaison O-H*

La théorie des orbitales moléculaires appliquée au radical hydroxyle montre que l'électron célibataire est localisé sur une des orbitales $2\pi_x$ ou $2\pi_y$ (Fig. I-10). La liaison est polaire, de longueur 97 pm, le moment dipolaire étant orienté de O vers H et évalué expérimentalement⁴⁹ à 1,66 D (correspondant à des charges nettes sur les atomes de 0,34e). La liaison est donc ionique. L'énergie de dissociation $D_0(\text{O-H})$ dans HO• est importante⁵⁰, mesurée à $423 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mais plus faible que dans H-O-H ($492 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

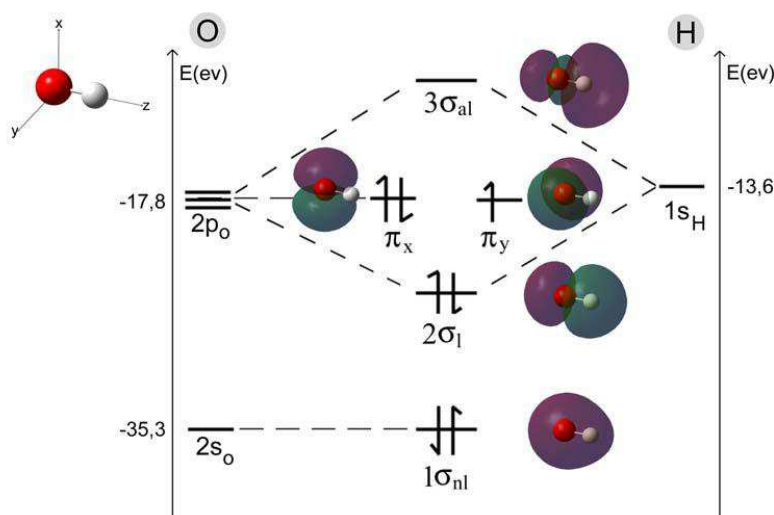


Figure I-10 : Diagramme qualitatif d'orbitales moléculaires du radical hydroxyle.

- *Solvatation*

La liaison O-H du radical hydroxyle étant ionique, des liaisons hydrogène sont possibles avec l'eau (Fig. I-11). Des calculs *ab initio* ont montré que le complexe le plus stable avec l'eau était une liaison hydrogène H₂O-HO• dans laquelle le radical hydroxyle joue le rôle de donneur⁵¹. L'énergie de cette interaction a été évaluée à 22-25 kJ·mol⁻¹, elle serait donc du même ordre de grandeur que la liaison entre deux molécules d'eau dans un dimère isolé.

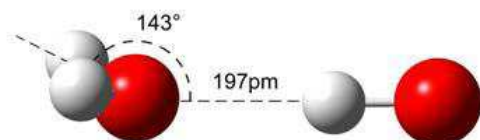


Figure I-11 : Complexe eau – HO•.

Bien que de géométrie différente de celui de l'eau, le réseau assez fort de liaisons hydrogène que peut établir HO• et la présence d'interactions dipôle-dipôle entraînent une enthalpie de solvation importante de -39 kJ·mol⁻¹⁵², qui est comparable à celle de l'eau⁵³ (-48 kJ·mol⁻¹). Les calculs quantiques montrent une polarisation induite par l'eau sur le radical hydroxyle, augmentant son moment dipolaire de 0,70 D pour atteindre 2,35 D. Le radical hydroxyle est soupçonné de diffuser rapidement dans l'eau par des phénomènes de transfert de H• de proche en proche, à l'image de ce qui est observé pour l'anion hydroxyle qui diffuse par transfert de H⁺⁵⁴. Néanmoins, la mesure expérimentale du coefficient de diffusion de HO• reste délicate, et a donc été estimée par des simulations⁵⁵ entre 2,3.10⁻⁷ dm²·s⁻¹ et 2,8.10⁻⁷ dm²·s⁻¹.

La formation du radical hydroxyle est spontanée d'après le signe du ΔG^0 correspondant indiqué dans le Tableau I-7.

Tableau I-7 : Propriétés thermodynamiques de HO•⁴¹⁻⁴².

$\Delta G^0(\text{HO}^\bullet)$	-7 kJ·mol ⁻¹
$E^0(\text{HO}^\bullet / \text{H}_2\text{O}) : \text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + e_{\text{aq}}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,76 V _{ENH}
$E^0(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HO}^\bullet) : \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + e_{\text{aq}}^- \longrightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	0,72 V _{ENH}

D'après les données de ce tableau, le radical hydroxyle intervient dans deux couples d'oxydoréduction.

4. Réactivité du radical hydroxyle

Le radical hydroxyle est une espèce oxydante d'après son important potentiel d'oxydoréduction de 2,76 V_{ENH} au sein du couple oxydoréducteur HO[•]/H₂O. Il est également réducteur dans certains cas particuliers, par exemple vis-à-vis des ions MnO₄⁻ et des ions S₂O₈⁻ ainsi que lors de sa dismutation qui conduit à la formation de H₂O₂.

Il présente un faible caractère acide au sein du couple acido-basique HO[•] / O^{-•} caractérisé par un pKa de 11,9.

Les constantes de vitesse de réaction de HO[•] avec près de 2000 composés ont été déterminées en phase liquide. Ces constantes de vitesse sont référencées par le Notre Dame Radiation Laboratory et sont disponibles en ligne sur le site internet du NIST⁵⁶. Bien que la vitesse de réaction du radical hydroxyle avec de très nombreux composés ait été déterminée, les mécanismes réactionnels impliqués ne sont pas connus dans la plupart des cas et n'ont été totalement élucidés que pour un petit nombre de composés. Cependant, en chimie radicalaire, il est connu que le radical hydroxyle est susceptible de s'additionner sur des insaturations, d'arracher un atome d'hydrogène ou bien de réaliser une oxydation monoélectronique. Ces réactions sont sous contrôle cinétique, la réaction inverse ayant en règle générale une énergie d'activation élevée.

Il existe un réel besoin de détecter cette molécule dans les milieux aqueux plus ou moins complexes pour y effectuer une dosimétrie de cette espèce réactive. Les méthodes qui le permettent sont justement basées sur la réactivité du radical HO[•]. Alors que les sondes du radical hydroxyle sont en développement constant, le niveau actuel des connaissances sur la réactivité de ce dernier reste insuffisant.

5. Détection du radical hydroxyle

- *Détection directe*

Les méthodes d'observation directes du radical hydroxyle exigent des conditions particulières. Ceci est dû principalement à sa forte réactivité qui entraîne une faible durée de vie, souvent accompagnée par de faibles concentrations. Ainsi, il est nécessaire d'avoir une méthode sensible, rapide et sélective.

Comme il l'a été mentionné auparavant, l'absorption dans l'eau est la plus importante dans le domaine de l'UV lointain. Le maximum de la bande d'absorption se trouve vers 235 nm et est

relativement faible. En pratique, il est souvent observé par spectrophotométrie d'absorption bien au-dessus de 240 nm.

- *Détection indirecte : sondes du radical hydroxyle*

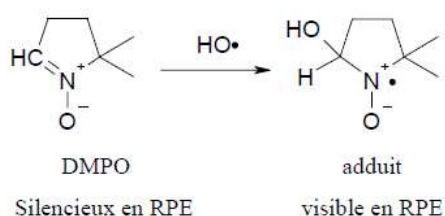
Dans la majorité des cas, aucune méthode directe d'observation de HO[•] ne peut être utilisée, notamment à cause d'une mauvaise résolution temporelle, du manque de sensibilité et des perturbations induites par les milieux plus complexes. Ainsi, sa détection fait souvent appel à des méthodes indirectes, basées sur la détection d'une espèce ayant réagi avec lui (déclin de sa concentration), ou comme c'est plus souvent le cas, à la détection de l'apparition d'un ou plusieurs produits de réaction de HO[•] avec une molécule cible. Les molécules formées sont susceptibles d'être analysées par des techniques analytiques variées, mais avec plus de sensibilité et/ou de sélectivité.

Une bonne sonde doit répondre à certaines conditions. Tout d'abord la concentration en produit final doit être proportionnelle à la quantité de HO[•] formée. Ce produit final doit bien entendu être stable chimiquement pour pouvoir être observé sur des temps longs. De plus, la sélectivité vis-à-vis de HO[•] doit être la plus grande possible, et l'ensemble des réactions avec les autres espèces réactives susceptibles d'accompagner HO[•] doit être bien établi.

Différentes sondes ont été utilisées jusqu'à maintenant :

- Sondes par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La détection par RPE paraît *a priori* très bien adaptée puisqu'elle est sensible aux espèces ayant des électrons non appariés. Différentes sondes ont été développées et réagissent avec HO[•] pour donner un nouveau composé qui lui est visible et stable⁵⁷. Le composé de type nitrone 5,5-diméthylpyrroline N-oxyde (ou DMPO) constitue l'exemple le plus répandu de ce type de sonde :

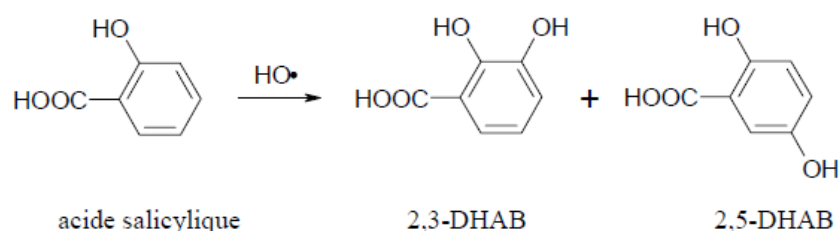


- Sondes par absorption

L'obtention d'un produit de réaction du radical hydroxyle détectable par spectroscopie d'absorption nécessite un appareillage qui égale la sélectivité obtenue avec la RPE, technique

difficile à mettre en place. De plus, lors d'une utilisation en milieu complexe, il est nécessaire de pouvoir distinguer l'absorption du composé obtenu par réaction avec la sonde de celle des autres composés présents. Ainsi, il existe finalement un nombre relativement restreint de méthodes reposant sur l'absorption.

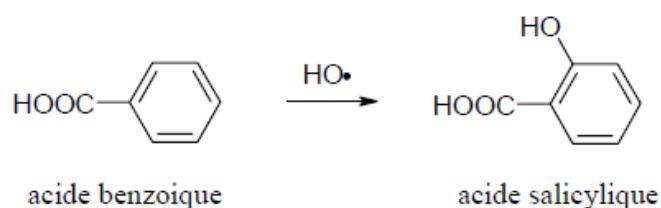
Une méthode met en jeu l'acide salicylique⁵⁸. Après réaction avec le radical hydroxyle, les acides 2,3-dihydroxybenzoïque (2,3-DHAB) et 2,5-dihydroxybenzoïques (2,5-DHAB) sont les produits majoritaires⁵⁹, et peuvent être identifiés et quantifiés par absorption en chromatographie HPLC ou après une microdialyse.



- Sondes par fluorescence

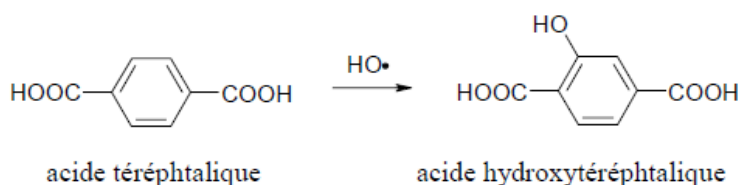
La détection par fluorescence est particulièrement intéressante car elle constitue une technique plus sensible que la spectrophotométrie d'absorption. Elle est davantage adaptée à la détection de faibles concentrations (jusqu'à $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ avec le spectrofluorimètre du laboratoire).

Différentes sondes de fluorescence ont été testées dans le cadre de ce travail. Premièrement, nous pouvons citer l'acide benzoïque (ou le benzoate de sodium) qui réagit avec le radical hydroxyle pour former l'acide salicylique ($\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$).



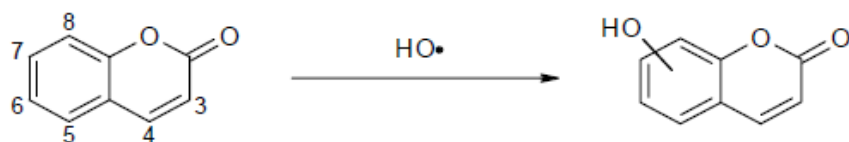
Ce composé a une bonne sensibilité car il permet de mesurer des doses faibles en solution aqueuse, l'inconvénient majeur étant la sélectivité car les produits formés peuvent aussi réagir avec le radical hydroxyle⁶⁰.

Nous avons également utilisé l'acide téréphthalique, pour lequel l'addition de HO• sur l'une des quatre positions aromatiques non substituées conduit au 2-hydroxytéréphthalate fluorescent⁶¹ ($\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 425 \text{ nm}$).



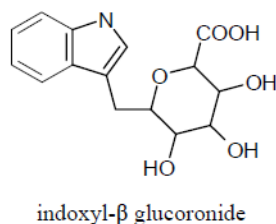
Il constitue une bonne sonde du radical hydroxyle⁶². Cependant, cette sonde n'est pas sélective car elle réagit également avec le radical superoxyde⁶³.

Enfin, nous avons travaillé avec la coumarine qui réagit avec le radical hydroxyle pour donner des dérivés hydroxylés. Parmi ces composés, on peut citer la 7-hydroxycoumarine dont les propriétés de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 332 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 456 \text{ nm}$) permettent de remonter au rendement radiolytique de $\text{HO}\cdot$.⁶⁴



- Sondes par chimiluminescence

Les sondes utilisant la chimiluminescence présentent l'avantage important de ne pas nécessiter de lumière d'excitation, contrairement au cas de la fluorescence qui nécessite alors l'élimination de cette dernière. Cette approche n'a été appliquée au radical hydroxyle que récemment, notamment au laboratoire de radiolyse avec l'utilisation de luminol pour la détermination des rendements de $\text{HO}\cdot$ et $\text{HO}_2\cdot$ à TEL élevé⁶⁵, ainsi que par Tsai *et al.*⁶⁶, avec l'utilisation de l'indoxyl- β glucoronide :



Une limitation de la méthode est que l'observation doit être effectuée rapidement après la réaction avec le radical hydroxyle.

IV. Diversité des paramètres physicochimiques

Plusieurs types de rayonnement sont envisageables pour irradier le système chimique choisi. Comme nous l'avons vu auparavant, l'énergie se répartit en grande partie sous forme de

grappes. La répartition de l'énergie étant inhomogène, les réactions chimiques ne peuvent pas être traitées de façon homogène : depuis la création des grappes jusqu'à un temps caractéristique de l'ordre de la microseconde dans l'eau, où les espèces ont eu le temps de diffuser dans la solution, il s'agit de chimie hétérogène. Et les proportions relatives des espèces issues de cette phase de la radiolyse dépendent des caractéristiques du rayonnement (notamment le débit de dose et le TEL), des caractéristiques des solutions aqueuses (pH, présence de capteurs d'espèces radiolytiques) et de la température.

A. Influence du débit de dose

L'augmentation du débit de dose au sein d'un échantillon provoque une plus grande densité de grappes au sein du volume de la solution, leur structure dépendant du rayonnement considéré. La conséquence d'un tel effet n'est autre que l'augmentation de la concentration des radicaux à la phase homogène. Le cas extrême de l'effet d'un fort débit de dose est le recouvrement des traces qui favorise les recombinaisons radical-radical³.

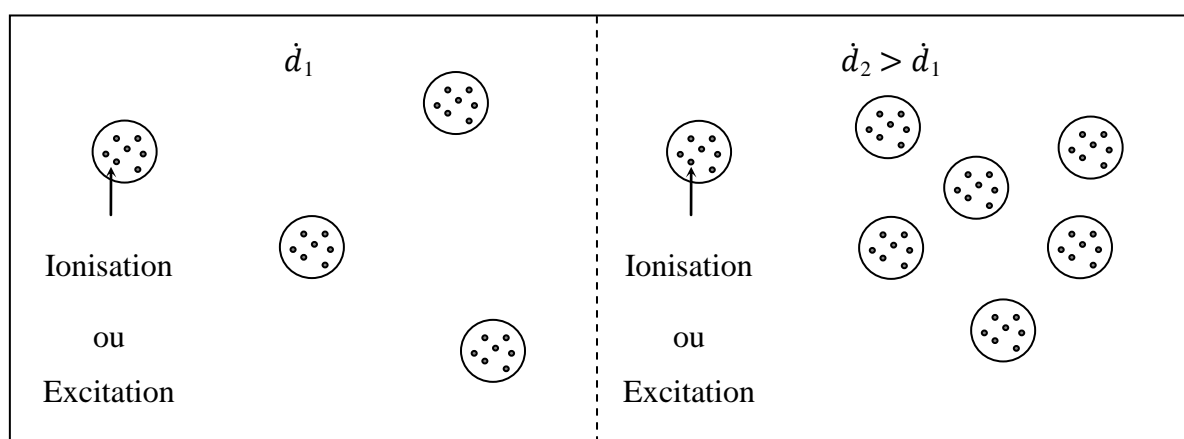


Figure I-12 : Effet de l'augmentation du débit de dose dans une solution irradiée.

B. Influence du pH

L'eau étant le solvant utilisé dans ce travail, il est intéressant de connaître certaines de ses propriétés chimiques comme par exemple la nature des espèces présentes pour un potentiel électrochimique et un pH donnés.

Les produits de décomposition de l'eau (radicaux libres et produits moléculaires) sont impliqués dans des équilibres acido-basiques comme le montre le Tableau I-8 :

Tableau I-8 : pK_a des couples acido-basiques des espèces radiolytiques issues de la radiolyse de l'eau⁶⁷.

Couples acido-basiques	pK_a
$HO_2^\bullet / O_2^{\bullet -}$	4,8
H^\bullet / e_{aq}^-	3,1
$HO^\bullet / O^{\bullet -}$	11,9
H_2O_2 / HO_2^-	11,6

Il en résulte donc que le rendement radiolytique de l'espèce est modifié selon le pH de la solution dans laquelle la radiolyse est étudiée comme on le voit dans la figure I-15. En milieu basique (pH supérieur à 10), la chute du rendement radiolytique de HO^\bullet correspond à la transformation en sa base conjuguée, c'est-à-dire $O^{\bullet -}$.

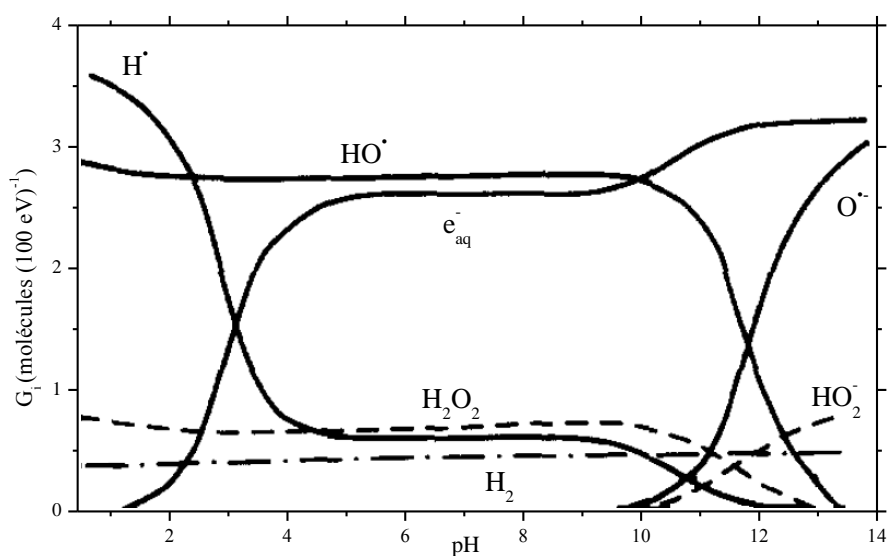
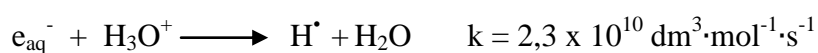


Figure I-13 : Variation des rendements radiolytiques des espèces issues de la radiolyse de l'eau en fonction du pH du milieu⁶⁸.

Pour un pH acide (dans ce travail, le pH sera inférieur à 3 dans le cas des solutions d'acide bromhydrique), les protons présents dans la solution captent les électrons hydratés au sein des grappes par l'intermédiaire de la réaction :



Seules les espèces H^\bullet et HO^\bullet sont présentes lors de l'étape de chimie homogène (à noter que les ions H_3O^+ formés lors de la radiolyse de l'eau se mêlent à ceux provenant de l'acidité de la solution). Voici les réactions qui peuvent donc se produire dans un tel milieu :

Tableau I-9 : Quelques réactions importantes lors de l'étape de chimie homogène.

N° réaction	Réactions	Constantes de vitesse ($10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
(a)	$e_{aq}^- + HO^\bullet \longrightarrow HO^-$	3,0
(b)	$HO^\bullet + H^\bullet \longrightarrow H_2O$	1,0
(c)	$H^\bullet + H^\bullet \longrightarrow H_2$	0,8
(d)	$HO^\bullet + HO^\bullet \longrightarrow H_2O_2$	0,55

En milieu acide, les électrons hydratés ont pratiquement tous été convertis en H^\bullet et par conséquent la réaction (a) est négligeable.

Il s'agit maintenant de savoir si les réactions de recombinaison (c) et (d) sont favorisées par rapport à la réaction (b) entre l'atome d'hydrogène et le radical hydroxyle. Tout d'abord, il faut savoir que la constante de vitesse de la réaction (b) est légèrement supérieure à celles des deux réactions de recombinaison. De plus, il a été constaté que l'espèce radiolytique H^\bullet possède un coefficient de diffusion plus important que l'électron hydraté (voir Tableau I-1), par conséquent la recombinaison de H^\bullet est défavorisée. Il s'échappe en effet de la grappe par diffusion ce qui explique la constance de $g(H_2)$ (voir Figure I-15). La même observation peut être effectuée pour le couple HO^\bullet et H_2O_2 .

Par conséquent, en milieu acide la disparition de HO^\bullet est majoritairement due à la réaction avec H^\bullet . Cette réaction est bien plus lente que celle entre HO^\bullet et l'électron hydraté. La consommation de HO^\bullet à l'intérieur de la trace est donc bien moindre en milieu acide.

Envisager la capture de HO^\bullet en milieu acide exige donc que les réactions de capture soient globalement plus rapides que la réaction (b) et de surcroît plus rapides que la réaction de recombinaison de HO^\bullet .

C. Influence de la concentration en capteurs chimiques

1. La capture chimique : principe

La méthode de capture dans le cas de la radiolyse de l'eau est une méthode d'observation indirecte qui permet de remonter à la réactivité d'une espèce radicalaire bien précise par des réactions avec des capteurs chimiques. Les capteurs chimiques sont donc des solutés présents dans la solution susceptibles de capter les espèces radicalaires issues de la radiolyse du solvant afin de convertir ces espèces réactives en espèces plus stables et facilement détectables. Les capteurs sont conventionnellement utilisés dans le cas des études de radiolyse stationnaire.

La méthode de capture est également adaptée pour stopper les réactions chimiques qui pourraient perturber la mesure du rendement au cours du temps. Par exemple, l'eau oxygénée peut être consommée par les radicaux HO^\bullet et H^\bullet mais aussi par les électrons hydratés :

Tableau I-10 : Exemple de capture chimique par H_2O_2 .

Réactions	Constantes de vitesse ⁹ ($10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
$\text{H}_2\text{O}_2 + e_{\text{aq}}^- \longrightarrow \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$	1,3
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^\bullet \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2$	1,0
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	0,003

En capturant à la fois les électrons hydratés et les radicaux hydroxyles, ces réactions de destruction peuvent être inhibées.

La réaction de capture est une réaction bimoléculaire. Tant que la dose et le débit de dose sont assez faibles, la concentration du radical R ($[\text{R}]$ en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) est bien moins importante que celle du capteur S ($[\text{S}]$ en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Dans ce cas, la concentration du capteur S peut être considérée comme constante comparée à celle du radical R. En effet la concentration du radical peut varier de manière très importante en fonction du temps. Dans la plupart des études utilisant la méthode de capture, on considère que la réaction de capture peut être traitée comme une réaction d'ordre 1 avec une constante de vitesse apparente égale au produit $k_{\text{RS}}\text{S}$:



avec R le radical issu de la radiolyse de l'eau réagissant avec le capteur S pour former le produit P.

La vitesse de réaction (c'est-à-dire le produit $k_{RS}S$) est appelée pouvoir de capture et son inverse $1/k_{RS}S$, homogène à un temps, donne une échelle de temps approximative de la réaction de capture et une estimation du temps de vie du radical en présence du capteur. Ensuite, en sélectionnant un capteur et sa concentration, on peut contrôler l'échelle de temps de capture durant laquelle les radicaux transitoires formés lors de la radiolyse de l'eau sont convertis en produits. Par conséquent, lorsque la concentration du capteur augmente, le radical est capté de plus en plus tôt dans les grappes par le capteur aux dépens des recombinaisons. Le rendement radiolytique $G(R)$ diminue donc.

Il est à noter que strictement parlant l'échelle de temps doit être attentivement interprétée comme une transformation de Laplace. Cependant, l'approximation définie ci-dessus n'est valable normalement que pour des échelles de temps supérieures à 10 ns puisque les réactions intra-grappes et intra-traces sont négligeables à cette échelle de temps⁶⁹.

Puisque l'observation directe de certaines espèces dignes d'intérêt issues de la radiolyse de l'eau reste quelque chose de très difficile à réaliser, la mesure du rendement est alors accessible par l'utilisation des capteurs chimiques. Ce capteur doit respecter certaines conditions, notamment le fait qu'il doit affecter le moins possible les conditions chimiques, à part bien entendu les modifications dues aux réactions de capture. En travaillant à de fortes concentrations en capteur, les réactions de capture se produisent à des temps de plus en plus courts et ces réactions entrent en compétition avec les réactions intra-traces et les phénomènes de diffusion de manière plus significative. Les radicaux primaires n'ont plus le temps de se recombiner et leur rendement primaire associé mesuré est surestimé.

2. Quelques exemples de capteurs du radical HO[•]

Malgré son importance, le radical HO[•] reste difficile à observer directement par des méthodes de radiolyse pulsée ou stationnaire (techniques développées dans le chapitre III) du fait de son absorption faible dans le domaine de l'UV. Des méthodes de capture ont été développées dans le but de mesurer le rendement radiolytique de HO[•]. Ainsi, Milosavljevic a déterminé le rendement du radical HO[•] en réalisant des expériences de radiolyse pulsée de solutions aqueuses d'ions thiocyanates⁷⁰. De plus les travaux de Appleby en 1985 et de Yamashita en 2008 ont permis de déterminer le rendement radicalaire de HO[•] par irradiation avec différents ions lourds d'énergie élevée sur de solutions aqueuses d'ions bromure et d'ions formiate et

d'observer la production de H_2O_2 . Les travaux de Baldacchino en 2009 sur le synchrotron HIMAC concernant l'utilisation d'une sonde fluorescente pour détecter le produit final après réaction avec les radicaux HO^\bullet , produits par l'irradiation sous ions carbone et argon, ont permis d'obtenir des valeurs de rendement primaire de HO^\bullet à plusieurs échelles de temps allant de la nanoseconde à la microseconde.

Les rendements de HO^\bullet à l'échelle de quelques nanosecondes ont également été estimés par LaVerne en 1989 par l'irradiation de solutions de formiates par un faisceau d'hélium⁷¹, et par Taguchi⁷² qui a notamment utilisé le phénol comme capteur. Dans les deux cas, l'énergie des ions n'étant que de quelques MeV, les rendements obtenus sont intégrés sur toute la longueur de la trace d'ion (*vide infra* le chapitre concernant les moyens d'irradiation et l'explication du TEL moyen/TEL constant et du rendement radiolytique différentiel).

3. Capteurs utilisés dans ce travail

Les capteurs employés dans le cadre de ce travail sont à la fois les protons (capture de l'électron hydraté) puisque le travail est centré sur les solutions acides, et les ions bromure (capture du radical hydroxyle) de l'acide bromhydrique ou du bromure de sodium.

Le gaz de saturation employé lors de certaines expériences constitue également un capteur. Par exemple le protoxyde d'azote N_2O est un capteur de l'électron hydraté et de l'atome d'hydrogène. L'oxygène moléculaire O_2 est quant à lui principalement un capteur de l'atome d'hydrogène en milieu acide.

D. Influence du TEL

Les premières expériences qui ont porté sur les effets du type de rayonnement sur l'eau ont montré que les rendements radiolytiques des produits de la radiolyse étaient différents suivant le type d'irradiation. Les différents changements observés dans les quantités des espèces chimiques produites dépendent à la fois de l'énergie totale déposée et de la distribution spatiale de cette énergie. L'influence du TEL du rayonnement ionisant sur les rendements radiolytiques des produits radicalaires et des produits moléculaires issus de la radiolyse de l'eau est décrite sur la Figure I-14.

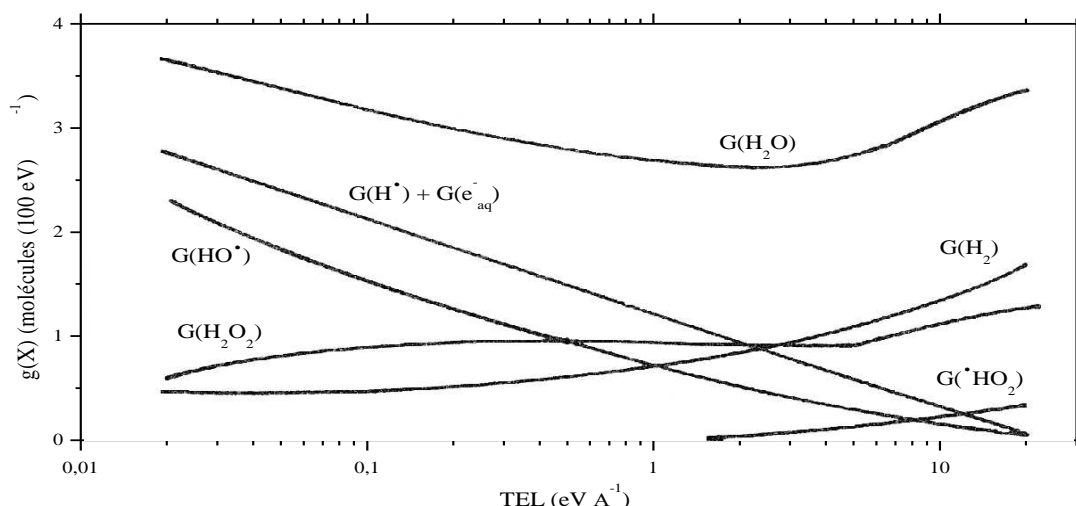


Figure I-14 : Variation des rendements radiolytiques des espèces issues de la radiolyse de l'eau en fonction du TEL caractérisant le rayonnement ionisant incident⁷³.

Certains rendements radiolytiques primaires sont connus en fonction du type du rayonnement incident et de son énergie comme ceux rassemblés dans le Tableau I-11.

Tableau I-11 : Rendements radiolytiques des produits de la radiolyse de l'eau à environ 1 μ s en μ mol J⁻¹.⁷⁴

Particules	$G(e_{aq}^-)$	$G(H^\bullet)$	$G(HO^\bullet)$	$G(H_2)$	$G(H_2O_2)$	$G(\bullet HO_2)$	$G(-H_2O)$
e^- accélérés, γ	0,26	0,06	0,26	0,05	0,07	0,01	0,41
1H (1 MeV)	0,05	0,03	0,07	0,10	0,09	0,01	0,27
4He (5 MeV)	0,03	0,01	0,04	0,12	0,10	0,01	0,26

1. Irradiation avec des ions lourds énergétiques : intérêt

Dans le cadre de cette étude, l'irradiation avec des ions lourds permet de réaliser des expériences à TEL élevé. Le faisceau d'ions lourds est en fait un faisceau d'ions atomiques chargés positivement. Il est phénoménologiquement connu que l'irradiation avec des ions lourds accélérés conduit à des résultats bien différents de ceux obtenus lors de la radiolyse à faible TEL (γ , X, électrons accélérés). Les ions lourds déposent leur énergie de manière plus dense et sont catégorisés comme étant des irradiations à TEL élevé. Il est à souligner que l'un des critères significatifs entre TEL faible et TEL élevé peut être estimé en considérant la taille initiale de la grappe 1 picoseconde après le passage de la particule chargée et en considérant

également la distance de diffusion durant les réactions inter-grappes qui se produisent jusqu'à une durée de 100 ns après le dépôt d'énergie. Pour les particules à haut et faible TEL, cette distance est respectivement estimée à 3 nm et quelques dizaines de nanomètres. Ces valeurs ont été calculées en utilisant le coefficient de diffusion de l'eau ($2 \text{ nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et celui de H_3O^+ ($9 \text{ nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Tenant compte de la particularité du TEL élevé, les ions lourds induisent des ionisations et excitations plus denses dans la matière que dans le cas des rayonnements de faible TEL.

2. Domaine d'utilisation des ions lourds

Les études de radiolyse avec des particules de TEL élevé ont une grande importance dans des domaines de la recherche tels que la radiothérapie avec des ions lourds, l'astronomie (rayons cosmiques) et le stockage des déchets nucléaires.

Des protons et des ions carbone de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de MeV par nucléon (MeV/u) sont en effet utilisés en radiothérapie⁷⁵ dans le cas où la tumeur se serait développée typiquement à un endroit très localisé à l'intérieur du corps humain. Après d'intensives études cliniques et la confirmation des avantages de cette application et de la mesure du risque, la réelle utilisation de la thérapie avec des ions lourds a vraiment débuté. Dans le cas du traitement des cancers par les ions lourds, l'irradiation est menée de manière à ce que le pic de Bragg se situe dans la tumeur, ce qui permet de transmettre la dose désirée sur le corps humain. Dans le cas des traitements de cancer en surface comme pour les tumeurs profondes, il faut ajuster l'énergie des ions. Des ions d'énergie relativement plus faible sont utilisés et leur profondeur de pénétration est contrôlée en choisissant l'énergie de l'ion. Dans les deux cas, l'irradiation avec des ions lourds cause davantage de dommages cellulaires puisque ces particules déposent une grande quantité d'énergie sur un petit volume.

En astronomie, la présence des êtres humains hors de l'atmosphère protectrice terrestre, change radicalement la donne vis-à-vis de leur exposition aux rayons cosmiques principalement constitués d'une large variété d'ions atomiques énergétiques⁷⁶. Dès lors, il est très important de connaître la dose à laquelle vont être exposés les astronautes durant leur séjour dans l'espace et durant leurs interventions à l'extérieur des navettes spatiales.

De plus, la compréhension des effets du rayonnement ionisant induits par les faisceaux d'ions est très importante en ingénierie nucléaire⁷⁷. Dans le cas des déchets à durée de vie longue, l'activité principale des colis de déchets proviendra des particules qui ont un TEL élevé telles que les particules α (He^+ de quelques MeV)⁷⁸.

Une bonne compréhension des mécanismes de la radiolyse de l'eau avec des ions lourds à haut TEL est donc primordiale pour ces domaines.

3. Evolution des rendements radiolytiques de certaines espèces à TEL élevé

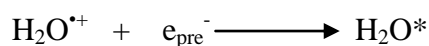
- *Evolution de $G(e_{aq}^-)$ avec le TEL*

L'électron hydraté a beaucoup été étudié à faible TEL mais a également fait l'objet d'études à TEL élevé. Trois grandes observations ont été faites concernant l'évolution de son rendement à différents TEL.

- Le rendement primaire de l'électron décroît avec l'augmentation de la valeur du TEL⁴³. Cette décroissance est due à l'augmentation croissante de la consommation des électrons durant les réactions intra-grappes (réactions avec l'eau, avec le radical HO• et avec lui-même).

- Les rendements de l'électron hydraté lors de la radiolyse avec différents ions lourds mais de TEL similaire sont différents et l'irradiation avec des ions lourds de numéro atomique Z petit conduit à des rendements plus faibles que ceux obtenus avec des ions lourds de numéro atomique Z plus grand. Cette tendance indique qu'un ion plus léger génère une trace plus fine et plus dense que celle d'un ion lourd pour une même valeur de TEL.

- Il existe une différence considérable entre le rendement obtenu à faible TEL⁹ et celui obtenu pour des ions lourds dont le TEL est supérieur à 100 eV·nm⁻¹. Et ceci est vrai déjà quelques nanosecondes après l'irradiation. Il est souvent admis que les rendements initiaux pour les particules hautes en énergie sont à peu près constants puisque, en général, les rendements d'excitations et d'ionisations ne dépendent pas du type d'irradiation. Cela signifie que la majeure partie de l'énergie déposée se fait par les électrons secondaires très énergétiques. LaVerne a mis en avant le fait que la réaction de recombinaison :



se déroulant avant la thermalisation et la solvation de l'électron présolvaté e_{pre}^- est très significative pour les ions lourds accélérés à quelques MeV/u, conduisant à de plus faibles rendements initiaux en électrons hydratés et radicaux hydroxyles⁷⁹.

- *Evolution de $G(HO^\bullet)$ avec le TEL*

A l'instar de l'électron hydraté, trois principales tendances ont été mises en avant lors de l'étude du rendement du radical HO• en fonction du TEL.

- La décroissance de $G(\text{HO}^\bullet)$ va de pair avec l'augmentation de la valeur du TEL. On a donc le même comportement que l'électron hydraté en fonction du TEL^{15a}.

- Les rendements de HO^\bullet sont plus faibles dans le cas d'irradiations d'ions légers que dans le cas d'ions plus lourds à TEL comparable^{72a, b}.

- Suivant les études menées, on constate qu'une grande variété de rendements primaires du radical hydroxyle a été déterminée^{13, 71, 72c}. Ces différentes estimations montrent que les réactions intra-traces prennent une grande importance dès les premières nanosecondes et qu'elles sont significatives pour les ions de plus faible énergie durant les premières nanosecondes également, il en résulte une large variété de rendements de HO^\bullet à l'échelle de quelques nanosecondes.

- Autres tendances : quelques exceptions

Dans des conditions d'irradiation avec des ions lourds, la tendance générale est d'observer une diminution des rendements des radicaux libres et une augmentation des rendements des produits moléculaires lorsque l'on augmente le TEL. Cependant, il existe quelques exceptions à cette tendance :

- 1- Contrairement aux autres radicaux libres qui voient leur rendement primaire diminuer avec le TEL, le radical HO_2^\bullet a un rendement primaire qui augmente nettement avec le TEL^{65, 80, 81}. Il faut savoir que dans le cas d'une irradiation avec des électrons accélérés ou des rayons γ (TEL faible) ; la production de HO_2^\bullet est toujours négligée à la vue de son faible rendement primaire. En revanche, avec des ions lourds de TEL élevé, ce radical est celui qui échappe le mieux aux réactions se produisant entre les radicaux lors de l'expansion des grappes et de la trace. Par conséquent, les rendements primaires de e_{aq}^- , HO^\bullet et H^\bullet sont pratiquement nuls alors que celui de HO_2^\bullet augmente constamment. Les explications trouvées pour la formation primaire du superoxyde font mention de la présence de l'atome d'oxygène qui pourrait se recombiner rapidement dans les traces avec le radical hydroxyle. Cela reporte donc le problème sur la formation de l'atome d'oxygène. Cette espèce pourrait trouver son origine dans la multi-ionisation de la molécule d'eau lorsqu'elle voit passer une particule très énergétique et très chargée positivement. La molécule d'eau ne supportant pas cet excès de charge, explose littéralement en produisant des atomes d'oxygène très réactifs avec un rendement non nul. Ceci a été mis en évidence par des simulations ab

initio⁸² et par des expériences sur des agrégats d'eau soumis à des ions lourds énergétiques^{2b}.

- 2- Une seconde caractéristique particulière est le rendement primaire de H_2O_2 qui augmente avec le TEL et atteint un maximum avant de décroître ensuite^{83, 84}. Il a été montré que la valeur maximale de $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ est atteinte lorsque le rendement de HO_2^\bullet commence à augmenter significativement, ce qui suggère que ces deux espèces sont intimement liées. Il n'y a cependant pas d'explication trouvée pour cette évolution de H_2O_2 .

E. Influence de la température sur la radiolyse

Il est essentiel de s'intéresser à la radiolyse de l'eau à haute température car celle-ci pose quelques problèmes. En effet, depuis les années 1980, les travaux faisant appel à la radiolyse stationnaire et pulsée à des températures allant jusqu'à 300°C ont démontré que les processus physico-chimiques devenaient complexes et que l'extrapolation des données expérimentales obtenues entre 0 et 100°C n'était pas fiable. Parmi ces données, il est nécessaire de connaître les rendements radiolytiques des espèces ainsi que les énergies d'activation des réactions qui contribuent à la formation de l'hydrogène moléculaire, de l'oxygène moléculaire et du peroxyde d'hydrogène à haute température⁸⁵.

1. La problématique du nucléaire

Les REB (Réacteurs à Eau Bouillante, ou BWR en anglais) et REP (Réacteurs à Eau Pressurisée, ou PWR en anglais) ont une température de fonctionnement comprise dans la gamme 280-320°C et une pression de 7-15 MPa. En revanche, avec le nouveau concept des réacteurs refroidis à l'eau supercritique RESC (SCWR en anglais, $T > 374^\circ\text{C}$, $P > 22,1 \text{ MPa}$, cf Figure I-17), adopté par le Forum Génération 4, la température d'entrée serait d'environ 280°C et la température de sortie serait supérieure à 450°C. La pression serait fixée à 25 MPa⁸⁶.

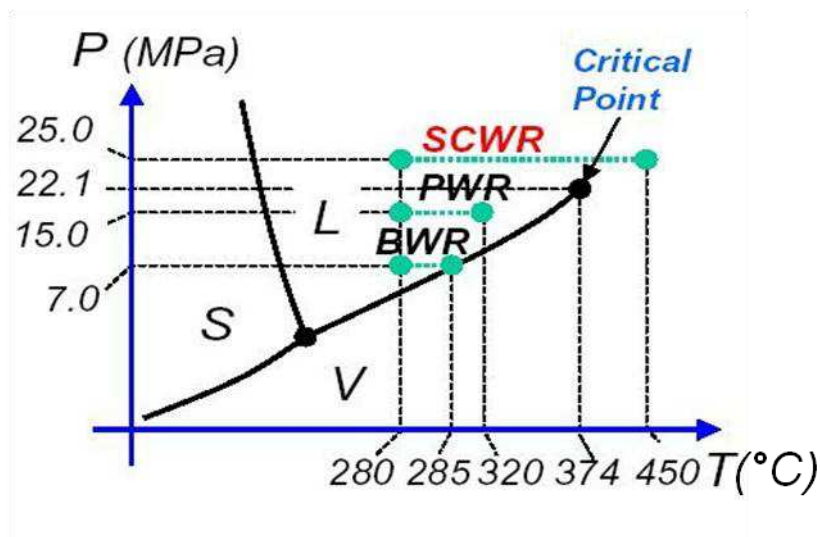


Figure I-15 : Diagramme de phase de l'eau et positionnement des différents types de réacteurs nucléaires refroidis par eau (BWR, PWR, SCWR).

Ainsi il est nécessaire de connaître l'évolution des processus chimiques de la radiolyse de l'eau à haute température et haute pression et de rassembler des données fondamentales afin de mieux appréhender les phénomènes qui pourraient se produire dans des conditions supercritiques, là où les propriétés de l'eau deviennent inhabituelles.

2. Le domaine du supercritique et ses propriétés exceptionnelles

Un fluide supercritique est un matériau hautement compressible qui combine les propriétés des gaz et liquides d'une manière fascinante, à une température et une pression supérieures à son point critique. De plus, proche du point critique, des faibles variations de température ou de pression entraînent de grands changements de densité. Cela permet de fixer certaines propriétés. Dû à leurs propriétés si particulières, les fluides supercritiques offrent une gamme de possibilités chimiques inhabituelles comme la destruction de déchets dangereux⁸⁷. Les composés les plus souvent utilisés dans des conditions supercritiques sont l'eau et le dioxyde de carbone CO₂.

Dans l'eau supercritique, la constante diélectrique décroît de manière considérable. A température ambiante sa valeur est de 78 alors qu'à 400 °C (P = 25 MPa), elle n'est plus que de 2,6⁸⁸. Cette faible valeur est comparable à la constante diélectrique du benzène ou du toluène, ce qui montre que l'eau supercritique n'est plus polaire. Par conséquent, beaucoup de composés organiques peuvent être facilement dissous dans l'eau supercritique alors que leur solubilité était faible voire quasi nulle dans l'eau à température ambiante. Parallèlement, il est

évident que les sels inorganiques sont difficiles à dissoudre dans l'eau supercritique du fait de leur faible coefficient de dissociation K_d . A haute température, ces sels voient leur K_d diminuer et peu d'ions sont donc produits lors de la mise en solution de ces sels dans l'eau. Il a été observé que la structure de l'eau évolue de manière remarquable dans les conditions supercritiques⁸⁹. Pour l'eau à l'état liquide, les études structurales montrent qu'en plaçant l'eau sous pression, le nombre de liaisons hydrogène par molécule d'eau ne change pas de manière significative par rapport au nombre observé à pression atmosphérique. Cependant à haute pression, ces liaisons hydrogène n'ont plus la même orientation et leur énergie est bien plus faible. La structure du liquide à haute pression est pratiquement indépendante des variations de température. Mais pour l'eau supercritique, le constat est bien différent : le nombre de liaisons hydrogène par molécule d'eau diminue⁹⁰. Il n'a pas été prouvé que ces liaisons puissent être toutes rompues lorsqu'une température au-dessus de la température critique est atteinte. On considère que la structure tétraédrique de la liaison persiste mais que ce tétraèdre, plutôt compact à température ambiante, tend à s'allonger et créer des interactions à longue distance entre molécules d'eau. L'eau supercritique est donc sous forme de petits clusters et de plus petits agrégats comme des oligomères. Une image de la structure mésoscopique et dynamique de l'eau supercritique, issue de la simulation, a été donnée par Eckert *et al.* en 1983⁹¹. La figure I-18 montre en effet la présence d'inhomogénéités locales de la densité par la présence d'agrégats d'eau qui se font et défont : ce sont les fluctuations de densité caractéristiques au voisinage du point critique.

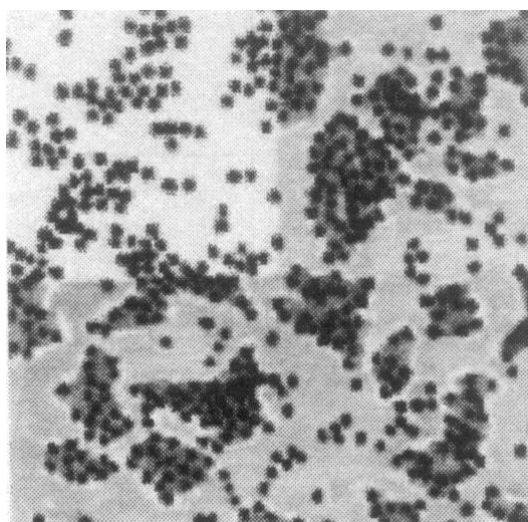


Figure I-16 : Inhomogénéités locales de densité dans l'eau supercritique. Chaque point représente une molécule d'eau⁹¹.

D'autres propriétés de l'eau sont modifiées à forte température. Parmi elles, on peut citer la densité et la viscosité.

Ainsi la densité décroît de 30% entre 0 et 300°C⁸⁵. Ce qui veut dire que pour une même dose absorbée, le volume des grappes d'ionisation augmente ce qui diminue le rendement des produits moléculaires provenant de la recombinaison des radicaux dans les grappes et augmente le rendement des produits radicalaires ayant échappés à la recombinaison.

La viscosité de l'eau diminue quant à elle d'un facteur 14 entre 0 et 300°C⁸⁵. Les coefficients de diffusion étant reliés à la viscosité, on en déduit que les espèces radiolytiques ont tendance à diffuser plus vite dans l'eau à haute température.

Puisque l'augmentation de la température et les changements des propriétés de l'eau et de sa structure affectent fortement les réactions se produisant dans les grappes notamment, des changements intéressants sont à prévoir dans les valeurs de rendements et des constantes de vitesse dans des conditions de températures élevées.

3. Evolution des constantes de vitesse avec la température et modifications spectrales

- *Evolution des constantes de vitesse avec la température*

Il a été admis pendant longtemps que les constantes de vitesse de réaction des radicaux suivaient la loi d'Arrhenius. La détermination de l'énergie d'activation dans une gamme de températures n'excédant pas 250°C ne permettait pas de mettre en évidence une perte de linéarité de l'équation d'Arrhenius. Les expériences récentes menées à des températures qui atteignent le domaine du supercritique ont prouvé qu'un certain nombre de réactions n'avait pas une énergie d'activation constante. Certaines réactions suivent la loi d'Arrhenius alors que d'autres réactions ont leur constante de vitesse qui diminue ou qui augmente avec l'augmentation de la température.

- *Propriétés spectrales des radicaux libres à haute température et dans l'eau supercritique*

Dans le cas de l'eau supercritique, les études concernant les propriétés spectrales sont particulièrement intéressantes parce que les propriétés du solvant sont modifiées avec la température et la pression. A leur tour, l'identification des changements spectraux peut

s'avérer d'une grande aide pour une meilleure compréhension des propriétés des solvants et de leur structure moléculaire à température élevée.

- Evolution des propriétés spectrales de l'électron hydraté avec la température

Les effets de la température sur les propriétés thermodynamiques de l'électron hydraté ont été intensément étudiés⁹² grâce à l'utilisation de la radiolyse pulsée (technique d'irradiation développée dans le chapitre III). Le maximum de la bande d'absorption tend à se déplacer vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome) quand la température augmente. Cet effet bathochrome explique en partie pourquoi l'intensité de la bande d'absorption diminue avec la température.

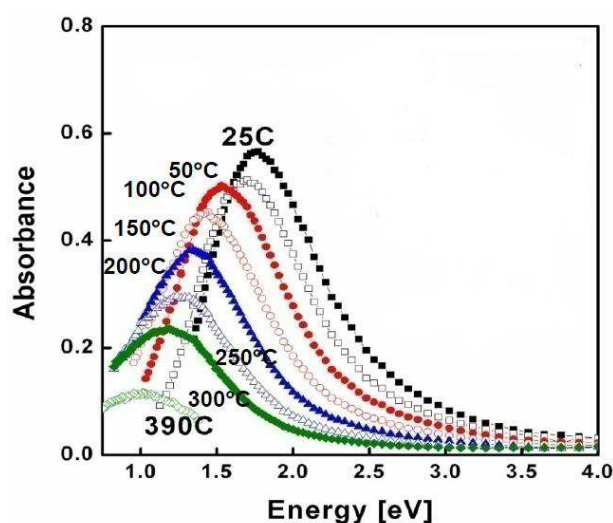


Figure I-19 : Spectre d'absorption de l'électron hydraté dans l'eau lourde (rayonnement γ) en fonction de la température⁹³.

L'énergie de la bande d'absorption diminue avec la température. En effet, elle est d'environ 1,7 eV à 25°C alors qu'elle n'est plus que de 0,9 eV à 390°C. Les travaux de Hart en 1962 avaient déjà mis en avant cette diminution avec la température et avaient déterminé mathématiquement cette perte d'énergie.

L'absorbance diminue également avec la température car la densité de l'eau diminue à pression fixée⁸⁵. Lors de ses travaux publiés en 2005, Bartels a étudié les changements de propriétés thermodynamiques qui concernent l'électron hydraté⁹⁴. Parmi les résultats obtenus, il a ainsi pu démontrer qu'à 375°C, et pour des densités inférieures à 0,6 g·cm⁻³, le rayon moyen de gyration reste constant à 3,4 Å et que l'énergie de la bande d'absorption vaut environ 0,9 eV. Pour des densités plus importantes, il a observé un effet hypsochrome sur le spectre de l'électron (déplacement du maximum d'absorption vers les longueurs d'onde plus petites).

- Evolution des propriétés spectrales de HO[•] avec la température

A température ambiante, le radical HO[•] a une large bande d'absorption avec un maximum aux alentours de 235 nm. Cette bande est étalée et s'étend au-delà de 320 nm. La bande d'absorption dans le domaine de l'UV peu accessible expérimentalement (faible intensité de la lumière d'analyse) et le faible coefficient d'extinction molaire constituent des obstacles dans l'obtention de mesures précises. On peut s'imaginer que les propriétés spectrales du radical hydroxyle vont être modifiées avec l'élévation de température.

Certains travaux ont permis de rendre ces changements visibles dans le spectre de HO[•] entre 20 et 200°C⁹⁵. Les travaux de Buxton ont pu ensuite montrer qu'il n'y a pas de changement significatif du spectre d'absorption de HO[•] et DO[•] avec la température⁹⁶. Récemment, Janik a publié des résultats concernant l'étude de la radiolyse pulsée de l'eau saturée en N₂O jusqu'à une température de 350°C⁹⁷. Les spectres d'absorption UV du radical HO[•] montrent une diminution de la bande d'absorption principale à 235 nm et une augmentation de la bande de plus faible intensité à 310 nm quand la température augmente. Le point isobestique est localisé à 305 nm. La bande à 235 nm a été attribuée à la liaison hydrogène que peuvent former les radicaux HO[•] alors que la bande à 310 nm correspond aux radicaux HO[•] libres dans le milieu. Avec la température, le coefficient d'extinction molaire du radical HO[•] semble également diminuer.

4. Nécessité de la capture chimique à haute température

L'estimation des rendements radiolytiques des produits de décomposition de l'eau peut être faite par des techniques de radiolyse pulsée ou stationnaire suivi d'une méthode d'analyse des produits. Dans le cas de la radiolyse pulsée, une mesure directe des espèces transitoires est souhaitée. Il est difficile d'obtenir des mesures directes en utilisant la radiolyse pulsée à l'échelle nanoseconde lorsque l'on travaille à des températures élevées. En effet, les réactions à l'intérieur des grappes sont beaucoup plus rapides et les techniques de détection atteignent leur limite plus rapidement (absorption de HO[•] maximale à 235 nm et coefficient d'extinction molaire qui diminue). De là il devient nécessaire d'adopter une fois de plus la technique de la capture.

- *Capture de l'électron hydraté à haute température*

Il existe plusieurs types de réactions à haute température mettant en jeu l'électron hydraté.

- Réactions avec des espèces ioniques :

Autour du point critique, la constante diélectrique de l'eau est équivalente à celle d'un solvant non polaire et les constantes de dissociation des sels inorganiques sont bien plus faibles. Ces changements de propriétés vont affecter ces réactions ioniques qui sont influencées par la force coulombienne.

Puisque la constante diélectrique de l'eau diminue avec la température, le potentiel de coulomb entre les réactifs est modifié de manière significative. Ainsi, la constante de vitesse de la réaction entre l'électron hydraté et H_3O^+ est accélérée par attraction tandis que celle entre l'électron hydraté et NO_3^- est ralentie du fait de la répulsion entre les 2 espèces chargées négativement⁹⁸.

- Réactions avec des espèces neutres ou hydrophobes :

Des réactions mettant en jeu l'électron hydraté avec O_2 , SF_6 ⁹⁹, N_2O ¹⁰⁰, le nitrobenzène¹⁰¹ et le 4,4'-bipyridyle¹⁰² ont été étudiées. Pour des températures inférieures à 300°C, les constantes de vitesse de capture par O_2 et SF_6 suivent la loi d'Arrhenius puis deviennent largement dépendantes de la densité (c'est-à-dire de la pression) à des températures plus élevées. Pour des températures comprises entre 360 et 400°C, ces constantes de vitesse atteignent une valeur minimale pour une densité de 0,45. Ce comportement a été interprété en termes de potentiel de force moyen séparant un ion (HO^- ou e_{aq}^-) d'une espèce hydrophobe (H^+ , O_2 ou SF_6) dans le fluide compressible. Autour du point critique, la densité de l'eau devient inhomogène et s'ajoute l'effet d'agrégats de molécules d'eau qui devient de plus en plus important. Cela affecte la distribution du réactif hydrophobe et de l'électron hydraté.

• *Capture du radical hydroxyle avec la température*

Le radical HO^\bullet est probablement l'espèce oxydante la plus importante dans les processus de corrosion des matériaux de structure dans les réacteurs nucléaires. Les études de réactions avec le radical HO^\bullet à températures élevées ou dans l'eau supercritique sont par conséquent essentielles. La plupart des études ont été menées en utilisant des molécules simples comme CO_3^{2-} ou HCO_3^- ^{103, 104} qui possèdent une stabilité thermique particulière.

Des études ont également porté sur le comportement de dépendance avec la température pour des réactions entre les radicaux HO^\bullet et différents composés aromatiques^{101, 105}. La constante de réaction bimoléculaire mesurée entre le radical HO^\bullet et le nitrobenzène montre clairement un comportement qui ne suit pas la loi d'Arrhenius au dessus de 300°C. De plus on observe une augmentation de cette constante de vitesse dans la région du point critique (aussi bien du côté sous-critique que supercritique).

Il faut souligner que la constante de vitesse de la réaction entre HO^\bullet et H_2 , qui est l'une des plus importantes de la radiolyse de l'eau en termes de régulations de la production d'hydrogène moléculaire en réacteur, a également été étudiée jusqu'à 350°C par compétition cinétique en utilisant le nitrobenzène comme capteur de HO^\bullet ¹⁰⁶. A haute température, la constante de vitesse est inférieure à la valeur attendue (extrapolation de la loi d'Arrhenius) et décroît même pour des températures supérieures à 275°C. A 350°C, la valeur mesurée est même plus de 5 fois inférieure à la valeur attendue par extrapolation. Cela signifie que la quantité d'hydrogène moléculaire injecté dans le circuit primaire afin de conserver un milieu réducteur et calculé par le modèle actuel de la radiolyse de l'eau devrait être reconsidérée.

Dans une étude récente menée par Janik *et al.*, la constante de vitesse de la réaction de recombinaison des radicaux HO^\bullet a été mesurée entre 150 et 350°C en utilisant directement l'absorption de HO^\bullet à 250 nm⁹⁷. Les valeurs de la constante de vitesse sont inférieures à celles attendues dans la gamme 200-350°C et ne montrent pas de changement significatif dans cette même gamme.

Les études en température de capture de HO^\bullet n'ont pas pu être réalisées à des valeurs supérieures à 350°C, que cela soit pour des capteurs de type sels ou des capteurs de type aromatiques. En effet, à haute température, la plupart des sels précipitent dans l'eau qui perd sa polarité. Quant aux composés aromatiques, leur structure cyclique est très fragilisée avec l'augmentation de température et le composé se dégrade donc de plus en plus. Dans l'optique d'étudier le comportement du radical hydroxyle dans des conditions supercritiques, le choix du capteur idéal s'avère crucial et surtout pas encore déterminé.

Conclusion

En conclusion, ce premier chapitre avait pour objectif un tour d'horizon des connaissances des processus radiolytiques dans l'eau en mettant l'accent sur les effets de TEL et de température. Ces deux paramètres, parmi d'autres, sont soit peu étudiés dans la littérature, soit très récemment abordés. Pourtant pris indépendamment ou appliqués ensemble, ils sont primordiaux pour comprendre la chimie de l'eau en réacteur (générations 2, 3 et 4, voire aussi dans les conditions de fonctionnement de ITER), dans les matrices de confinements des déchets nucléaires, voire dans des conditions accidentelles (radiolyse de l'eau de mer à haute température à la suite de l'accident de Fukushima du 12 mars 2011).

Dans tous les cas, agir sur les paramètres température et TEL est relativement difficile car :

- Les températures élevées (jusqu'à 450°C au moins) nécessitent un développement expérimental complexe et délicat : développement de cellules optiques adaptées et d'une instrumentation spécifique ;
- Les effets de TEL ne sont possibles qu'en ayant accès à des faisceaux d'ions énergétiques variés. Les expériences doivent être transportables.

Dans cette thèse, nous voulons relever le défi d'étudier l'effet combiné du TEL et de la température en s'approchant de l'état supercritique de l'eau.

Du point de vue fondamental, les traces d'ionisation caractéristiques de chaque type de rayonnement vont être affectées par la température au moins dans la phase temporelle de chimie hétérogène (domaine où la diffusion des espèces est primordial). Les rendements que l'on pourrait déterminer à température élevée pourraient alors avoir les caractéristiques du dépôt d'énergie initial. Ce sera aussi le reflet de la compétition entre l'activation des réactions chimiques à température élevée et la diffusion accélérée. On voit bien alors que la simulation nous aidera à mieux comprendre les processus.

Bibliographie du Chapitre I

1. Hatano, Y., Katsumura, Y., Mozumder, A., *Charged Particle And Photon Interactions With Matter: Recent Advances, Applications, And Interfaces* CRC Press: Boca Raton, 2010.
2. (a) Gervais, B., et al., The H_2O^{2+} potential energy surfaces dissociating into H^+/OH^+ : Theoretical analysis of the isotopic effect *J. Chem. Phys.* **2009**, 024302, (11 pp.); (b) Adoui, L.; Cassimi, A.; Gervais, B.; Grandin, J. P.; Guillaume, L.; Maisonnay, R.; Legendre, S.; Tarisien, M.; Lopez-Tarifa, P.; Politis, M. F.; du Penhoat, M. A. H.; Vuilleumier, R.; Gageot, M. P.; Tavernelli, I.; Alcamí, M.; Martin, F., Ionization and fragmentation of water clusters by fast highly charged ions. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics* **2009**, 42 (7); (c) Gervais, B., et al., Numerical simulation of multiple ionization and high LET effects in liquid water radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.* **2006**, 75 (4), 493-513; (d) Gervais, B., et al., Production of HO_2 and O^{2-} by multiple ionization in water radiolysis by swift carbon ions. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 410 (4-6), 330-334.
3. Mozumder, A., *Fundamentals of Radiation Chemistry*. San Diego, USA, 1999.
4. Meesungnoen, J., et al, Low-energy electron penetration range in liquid water. *Radiat. Res.* **2002**, 158 (5), 657-660.
5. (a) Pastina, B., LaVerne, J. A., Pimblott, S. M., Dependence of Molecular Hydrogen Formation in Water on Scavengers of the Precursor to the Hydrated Electron. *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 5841-5846; (b) LaVerne, J. A., Pimblott, S. M., New Mechanism for H_2 Formation in Water. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 9820-9822.
6. Frongillo, Y., et al., Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water-II. Nonhomogeneous chemistry. *Radiat. Phys. Chem.* **1998**, 51 (3), 245-254.
7. Buxton, G. V., et al., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O^\cdot). *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 513-886.
8. (a) Buxton, G. V., *The radiation chemistry of liquid water: Principles and applications, in Charged particle and photon interactions - Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications*,. New York, 2004; (b) Buxton, G. V., The radiation chemistry of liquid water : principles and applications. In *Charged particle and photon interactions - Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications*, Mozumder, A., Y. Hatano, Ed. Mark Dekker: New York, 2004; pp 331-363.
9. Elliot, A. J., Bartels, D. M. *The Reaction Set, Rate Constants and g-Values for the Simulation of Radiolysis of Light Water over the Range 20° - 350°C Based on Information Available in 2008*. AECL report153-127160-450-001; 2009.
10. Jonah, C. D., Miller, J. R., Yield and Decay of the OH Radical from 200 ps to 3 ns. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1974-1976.
11. Jay-Gerin, J.-P., Ferradini, C. , A new estimate of the HO radical yield at early times in the radiolysis of liquid water. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 317, 388-391.
12. (a) LaVerne, J. A.; Pimblott, S. M., Scavenger and time dependences of radicals and molecular products in the electron radiolysis of water: examination of experiments and models. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95 (8), 3196-3206; (b) Pimblott, S. M.; LaVerne, J. A., Stochastic simulation of the electron radiolysis of water and aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, 101 (33), 5828-5838; (c) LaVerne, J. A., OH radicals and oxidizing products in the gamma radiolysis of water. *Radiation Research* **2000**, 153 (2), 196-200.

13. Baldacchino, G. e. a., Determination of the time-dependent OH-yield by using fluorescent probe. Application to heavy ion irradiation. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 468 (4-6), 275-279.
14. LaVerne, J. A., The Production of OH Radicals in the Radiolysis of Water with ^4He Ions. *Radiat. Res.* **1989**, 118, 201-210.
15. (a) Yamashita, S., et al., Water radiolysis with heavy ions of energies up to 28 GeV.1. Measurements of primary g values as track segment yields. *Rad. Phys. Chem.* **2008**, 77, 439–446; (b) Yamashita, S., et al., Water radiolysis with heavy ions of energies up to 28 GeV.2. Extension of primary yield measurements to very high LET values. *Rad. Phys. Chem.* **2008**, 77, 1224-1229.
16. Meesungnoen, J., Jay-Gerin, J.-P., High-LET Radiolysis of Liquid Water with 1H^+ , 4He^{2+} , 12C^{6+} , and 20Ne^{9+} Ions: Effects of Multiple Ionization. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 6406-6419.
17. Yamashita, S., et al., Water radiolysis with heavy ions of energies up to 28 GeV. 3. Measurement of $G(\text{MV}^+)$ in deaerated methyl viologen solutions containing various concentrations of sodium formate and Monte Carlo simulation. *Radiat. Res.* **2008**, 170 (4), 521-533.
18. Watt, D. E., *Quantities for Dosimetry of Ionizing Radiations in Liquid Water*. Taylor & Francis: London, 1996.
19. Ziegler, J. F., et al., SRIM – The stopping and range of ions in matter. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **2010**, 268 1818-1823.
20. Maeyama, T., et al., Production of a fluorescence probe in ion-beam radiolysis of aqueous coumarin-3-carboxylic acid solution—1: Beam quality and concentration dependences. *Radiat. Phys. Chem.* **2011**, 80, 535-539.
21. Ion-Beam Therapy. In *Charged particle and photon interactions with matter : Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications*, Mozumder, A., Hatano, Y., Ed. CRC Press: New York, 2004; pp 743-784.
22. Mozumder, A., Magee, J. L., Monte Carlo approach to track simulation and its application to diffusion controlled track reactions. *Radiat. Res.* **1966**, 27 (3).
23. Pimblott, S. M., Mozumder, A., Structure of electron tracks in water. 2. Distribution of primary ionizations and excitations in water radiolysis *J. Phys. Chem.* **1991**, 95 (19), 7291-7300
24. Allen, A. O., Radiation chemistry of aqueous solutions. *J. Phys. Colloid Chem.* **1948**, 52, 479-490.
25. LaVerne, J. A., Pimblott, S. M., Electron-energy-loss distributions in solid, dry DNA. *Radiat. Res.* **1995**, 141 (2), 208-215.
26. Magee, J. L., Chatterjee, A., Track reactions of radiation chemistry. In *Kinetics of non homogeneous processes*, Freeman, G. R., Ed. John Wiley & sons: New York, 1987.
27. Muroya, Y., et al, High-LET ion radiolysis of water: Visualization of the formation and evolution of ion tracks and relevance to the radiation-induced bystander effect. *Radiat. Res.* **2006**, 165 (4), 485-491.
28. LaVerne, J. A., Schuler, R.H, Track effects in radiation chemistry - Production of HO_2 in the radiolysis of water by high LET Ni-58 ions. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91 (26), 6560-6563.
29. Ferradini, C., Jay-Gerin, J.-P., Radiolysis of water and aqueous solutions - History and present state of the science. *Canadian Journal of Chemistry* **1999**, 77 (9), 1542-1575
30. Appleby, A., Christman, E.A., Jayko, M., Radiation chemistry of high-energy carbon, neon, and argon ions: hydroxyl radical yields. *Radiat. Res.* **1985**, 104, 263-270.
31. Katz, R., Kobetich, E.J., Formation of particle tracks. *Radiation Effects* **1970**, 3 (3-4), 169-174

32. Pimblott, S. M., LaVerne, J. A., Effects of Track Structure on the Ion Radiolysis of the Fricke Dosimeter. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9420-9427.
33. Allen, A. O., *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*. Van Nostrand-Reinhold: Princeton, 1961.
34. Draganic, Z. D.; Draganic, I. G., Studies on the formation of primary yields of hydrogen peroxide and molecular hydrogen ($G_{H_2O_2}$ and G_{H_2}) in the γ radiolysis of neutral aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3950-3957.
35. Spinks, J. W. T., Woods, R. J., *An Introduction to Radiation Chemistry*, 3rd ed. Wiley-Interscience New-York, 1990.
36. Plante, I. L., et al. , SimulRad: a Java interface for a Monte-Carlo simulation code to visualize in 3D the early stages of water radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, *72*.
37. Hart, E. J.; Boag, J. W., Absorption Spectrum of the Hydrated Electron in Water and in Aqueous Solutions. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84* (21), 4090-4095.
38. (a) Anbar, M.; Hart, E. J., The reactivity of aromatic compounds toward hydrated electrons. *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86* (24), 5633-5637; (b) Anbar, M.; Hart, E. J., The Effect of Solvent and of Solutes on the Absorption Spectrum of Solvated Electrons. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, *69* (5), 1244-1247; (c) Boag, J. W.; Hart, E. J., Absorption spectra in irradiated water and some solutions. *Nature* **1963**, *197*, 45-47.
39. Jou, F. Y.; Freeman, G. R., Shapes of optical spectra of solvated electrons. Effect of pressure. *Journal of Physical Chemistry* **1977**, *81* (9), 909-915.
40. Bare, P. M.; Price, E. A.; Bartels, D. M., Hydrated Electron Extinction Coefficient Revisited. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112* (30), 6800-6802.
41. Ferradini, C., Pucheault, J., *Biologie de l'action des rayonnements ionisants*. ed Masson: 1983.
42. Wardman, P., Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1981**, *18* (4), 1637-1755.
43. (a) Baldacchino, G., et al., A nanosecond pulse radiolysis study of the hydrated electron with high energy carbon ions *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **2003**, *209*, 219-223; (b) Baldacchino, G., et al., A nanosecond pulse radiolysis study of the hydrated electron with high energy ions with a narrow velocity distribution. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *385*, 66-71.
44. Chitose, N., LaVerne, J. A., Katsumura, Y., Effect of Formate Concentration on Radical Formation in the Radiolysis of Aqueous Methyl Viologen Solutions. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2087-2090.
45. Pastina, B., LaVerne, J. A., Scavenging of the Precursor to the Hydrated Electron by the Selenate Ion. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 209-212.
46. Janata, E., Schuler, R.H, Rate Constant for Scavenging e_{aq}^- in N_2O -saturated solutions. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2078-2084.
47. Peled, E., Czapski, G., The Competition for e_{aq}^- between Several Scavengers at High Concentrations and Its Implication on the Relevance of Dry Electrons in the Radiation Chemistry of Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry* **1971**, *75*, 3626-3632
48. Herrmann, H., Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4691-4716.

49. Nelson, R. D., Lide, D. R., Maryott, A. A. , *Selected values of the electric dipole moments for the molecules in the gas phase*. National Bureau of Standards: 1967.
50. Ruscic, B., et al., *J. Phys. Chem. A*. **2002**, *106*, 2727-2747.
51. (a) Xie, Y., Schaefer, H. F. , *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8829-8834; (b) Vassilev, P., Louwerse, M. J., Baerends, E., *J. Chem. Phys. Lett* **2004**, *398*, 212-216.
52. Autrey, T., et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3680-3681.
53. Do Couto, P. C., et al., *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7344-7355.
54. Tuckerman, M. E., Marx, D., Parrinello, M. , *Nature* **2002**, *417*, 925-929.
55. Burns, W. G., Sims, H. E., Goodall, J. A. B. , *Rad. Phys. Chem.* **1984**, *23*, 143-180.
56. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>, Notre Dame Radiation Laboratory Radiation Chemistry Data Center. 2011.
57. Mason, R. P., Knecht, K. T., *Methods Enzymol.* **1988**, *233*.
58. Cheng, F. C., Jen, J. F., Tsai, T. H. , *J. Chrom. B* **2002**, *781*, 481-496.
59. Albarran, G., Schuler, R. H. , *Rad. Phys. Chem.* **2003**, *67*, 279-285.
60. Armstrong, W. A., et al., The radiolysis of aqueous calcium benzoate and benzoic acid solutions. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1415-1419.
61. Fang, X., Mark, G., Von Sonntag, C., *ultra. sonochem.* **1996**, *3*, 57-63.
62. (a) Barreto, J. C., et al., *Life Sci.* **1994**, *56*, 89-96; (b) Qu, X., Kirschenbaum, L., Borish, E. T. , *Photochem. Photobiol.* **2000**, *71*, 307-313.
63. Novak, I., et al., *Pharm. Lett.* **1995**, *56*, 86-96.
64. Louit, G. Développement de sondes fluorescentes du radical hydroxyle : caractérisation et modélisation de la réactivité de molécules dérivées de la coumarine avec HO. Orsay, 2005.
65. Wasselin-Trupin, V., et al, A New Method for the Measurement of Low Concentrations of OH/O₂⁻ Radical Species in Water by High-LET Pulse Radiolysis. A Time-Resolved Chemiluminescence Study. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8709-8714.
66. Tsai, C. H., et al., *J. Agric. Food. Chem.* **2001**, *49*, 2137-2141.
67. Ulanski, P., Sonntag, C. V., The OH radical-induced chain reactions of methanol with hydrogen peroxide and with peroxodisulfate. *J. Chem. Soc.- Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry* **1999**, *2*, 165-168.
68. Getoff, N., Radiation-induced degradation of water pollutants – State of the art. *Radiation Physics and Chemistry* **1996**, *47* (4), 581-593.
69. Pimblott, S. M., LaVerne, J. A., Models for the radiation-chemistry of aqueous solutions. *Radiation Protection Dosimetry* **1994**, *52* (1-4), 183-188
70. Milosavljevic, B. H., LaVerne, J. A., Pulse Radiolysis of Aqueous Thiocyanate Solution. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 165-168.
71. LaVerne, J. A., The production of OH radicals in the radiolysis of water with ⁴He ions. *Radiat. Res.* **1989**, *118*, 201-210.
72. (a) Taguchi, M., Kojima, T., Yield of OH Radicals in Water under High-Density Energy Deposition by Heavy-Ion Irradiation. *Radiat. Res.* **2005**, *163* (4), 455-461; (b) Taguchi, M., Kojima, T., Yield of OH radicals in water under heavy ion irradiation. Dependence on mass, specific energy and

elapsed time. *Nucl. Sci. Tech.* **2007**, *18*, 35-38; (c) Taguchi, M., et al., Estimation of yields of hydroxyl radicals in water under various energy heavy ions. *Radiat. Res.* **2009**, *171*, 254-263.

73. Kondo, M.; Shinozaki, Y., *CRC Handbook of radiation chemistry*. Y. Tabata, Y. Ito and S. Tagawa: Boca Raton, 1991.

74. LaVerne, J. A., Radiation chemical effects of heavy ions. In *Charged particle and photon interactions - Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications*, Mark Dekker, I., Ed. A. Mozumder and Y. Hatano: New York, 2004; pp 403-429.

75. Wambersie, A., et al., Present trends in cancer therapy with high-LET radiations. *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique* **1996**, *93* (1), 244-252

76. Fukuda, M., et al., New applications of ions beams to material, space, and biological science and engineering. In *Charged particle and photon interactions with matter*, Mozumder, A., Hatano, Y., Ed. Mark Dekker: New York, 2004; pp 813-855.

77. Mincher, B. J., Mezyk, S. P., Radiation chemical effects on radiochemistry: A review of examples important to nuclear power. *Radiochimica Acta* **2009**, *97* (9), 519-534.

78. Hoshi, A., et al., Rapid separation of alpha-emitting nuclides in radioactive waste. *Transactions of the Atomic Energy Society of Japan* **2008**, *7* (3), 177-185.

79. LaVerne, J. A., Stefanic, I., Pimblott, S. M., Hydrated Electron Yields in the Heavy Ion Radiolysis of Water. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9393-9401.

80. LaVerne, J. A., Schuler, R.H, Track Effects in Water Radiolysis with High-Energy Heavy Ions. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5995-5996.

81. Baldacchino, G., et al., Direct time-resolved measurement of radical species formed in water by heavy ions irradiation. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **1998**, *146*, 528-532.

82. (a) Gervais, B.; Beuve, M.; Olivera, G. H.; Galassi, M. E.; Rivarola, R. D., Production of HO₂ and O₂ by multiple ionization in water radiolysis by swift carbon ions. *Chemical Physics Letters* **2005**, *410* (4-6), 330-334; (b) Gervais, B.; Beuve, M.; Olivera, G. H.; Galassi, M. E., Numerical simulation of multiple ionization and high LET effects in liquid water radiolysis. *Radiation Physics and Chemistry* **2006**, *75* (4), 493-513.

83. Pastina, B., LaVerne, J. A., Hydrogen Peroxyde Production in the Radiolysis of Water with Heavy Ions. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1592-1597.

84. Wasselin-Trupin, V., et al, Hydrogen peroxide yields in water radiolysis by high-energy ion beams at constant LET. *Rad. Phys. Chem.* **2002**, *65*, 53-61.

85. Hickel, B., Quelques problèmes concernant la radiolyse de l'eau liquide à haute température : application aux réacteurs nucléaires. *J. Chim. Phys.* **1991**, *88*, 1177-1193.

86. Squarer, D., et al., *Nuclear Engineering and Design* **2003**, *221* (1-3), 167-180.

87. Akiya, N., Savage, P.E., Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chemical Reviews* **2002**, *102* (8), 2725-2750

88. Franck, E. U., et al., Calculation of the dielectric-constant of water to 1000° and very high-pressures *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1990**, *94* (2), 199-203.

89. Tucker, S. C., Maddox, M. W. , The Effect of Solvent Density Inhomogeneities on Solute Dynamics in Supercritical Fluids: A Theoretical Perspective. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2437-2453.

90. Hoffmann, M., Conradi, M.S., Hydrogen bonding and exchange in alcohols and water. *Abstracts of papers of the american chemical society* **1997**, *214* (Part 2), 30.

91. Eckert, C. A., et al., The use of partial molal data to evaluate equations of state for supercritical fluid mixtures. *Fluid Phase Eq.* **1983**, *14*, 167.
92. (a) Jou, F. Y., Freeman, G. R., Temperature and Isotope Effects on the Shape of the Optical-Absorption Spectrum of Solvated Electrons in Water. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2383-2387; (b) Christensen, H., Sehested, K., The Hydrated Electron and Its Reactions at High Temperatures. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 186-190; (c) Shiraishi, H., et al., Temperature Dependence of Equilibrium and Rate Constants of Reactions Inducing Conversion between Hydrated Electron and Atomic Hydrogen. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5164-5173; (d) Wu, G., et al, Hydrated electron in subcritical and supercritical water: a pulse radiolysis study. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 531-536.
93. Lin, M., et al., Temperature effect on the absorption spectrum of the hydrated electron paired with a lithium cation in deuterated water. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (18), 3548-3553.
94. Bartels, D. M., et al, Pulse Radiolysis of Supercritical Water. 3. Spectrum and Thermodynamics of the Hydrated Electron. *J. Phys. Chem* **2005**, *109*, 1299-1307.
95. Christensen, H., Sehested, K., Pulse radiolysis at high temperatures and high pressures. *Radiat. Phys. Chem.* **1980**, *16*, 183-186.
96. Buxton, G. V., et al., Radiation chemistry of D₂O - Time dependence of the yields of the radicals at ambient temperature and rate constants for the reactions OD+OD and D+OD up to 200°C *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94* (16), 2379-2383.
97. Janik, I., Bartels, D. M., Jonah, C. D., Hydroxyl Radical Self-Recombination Reaction and Absorption Spectrum in Water up to 350°C. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1835-1843.
98. Takahashi, K., et al, Reactions rates of the hydrated electron with NO₂⁻, NO₃⁻, and hydronium ions as a function of temperature from 125 to 380°C. *Chemical Physics Letters* **2002**, *357*, 358-364.
99. Cline, J., et al., Pulse Radiolysis of Supercritical Water. 1. Reactions between Hydrophobic and Anionic Species. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12260-12269.
100. Takahashi, K., et al, Reactions rates of the hydrated electron with N₂O in high temperature water and potential surface of the N₂O⁻ anion. *Chemical Physics Letters* **2004**, *383*, 445-450.
101. Marin, T. W., et al., Pulse Radiolysis of Supercritical Water. 2. Reaction of Nitrobenzene with Hydrated Electrons and Hydroxyl Radicals. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12270-12279.
102. Lin, M., et al, Pulse Radiolysis of 4,4'-Bipyridyl Aqueous Solutions at Elevated Temperatures : Spectral Changes and Reaction Kinetics up to 400°C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2847-2854.
103. Ferry, J. L., Fox, M. A., Temperature Effects on the Kinetics of Carbonate Radical Reactions in Near-Critical and Supercritical Water. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3438-3441.
104. Wu, G., et al, Temperature dependence of carbonate radical in NaHCO₃ and Na₂CO₃ solutions: Is the radical a single anion? *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (11), 2430-2437.
105. (a) Ferry, J. L., Fox, M. A., Effect of Temperature on the Reaction of OH with Benzene and Pentahalogenated Phenolate Anions in Subcritical and Supercritical Water. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3705-3710; (b) Feng, J., et al., Hydroxyl Radical Reactivity with Nitrobenzene in Subcritical and Supercritical Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6304-6311; (c) Gandhi, K., Percival, P. W., Prediction of Rate Constants for Reactions of the Hydroxyl Radical in Water at High Temperatures and Pressures. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3005-3008.
106. Marin, T. W., et al., Reaction of OH radicals with H₂ in sub-critical water. *Chemical Physics Letters* **2003**, *371*, 144-149.

Chapitre II. Chimie du brome et radiolyse de solutions aqueuses de Br^-	68
Introduction.....	68
I. La chimie des halogènes.....	69
A. Les halogènes	69
B. Les dihalogènes	69
1. Propriétés thermodynamiques	69
2. Réactivité.....	70
C. Les acides halogénohydriques.....	71
II. Le milieu bromé.....	73
A. Historique et généralités sur le brome.....	73
B. Les ions bromures dans les sels : KBr et NaBr	74
C. L'acide bromhydrique HBr	74
D. Propriétés physicochimiques du brome.....	75
E. La radiolyse de solutions aqueuses d'ions bromures	81
1. Historique	81
2. Le mécanisme réactionnel de l'oxydation radiolytique de Br^-	82
Conclusion	88
Bibliographie du Chapitre II	90

Chapitre II. Chimie du brome et radiolyse de solutions aqueuses de Br^-

Introduction

Dans le chapitre I, nous avons abordé entre autres les problèmes de détection directe du radical hydroxyle. Ses propriétés spectroscopiques peu avantageuses conduisent à observer ce radical de manière indirecte. La notion de capture chimique a été mise en avant. Le choix du capteur dans le cas de l'espèce hydroxyle s'avère crucial compte tenu des conditions expérimentales souhaitées (température élevée, gamme de TEL variée). Dans la littérature on trouve un grand nombre de capteurs préconisés pour l'observation du radical hydroxyle. Cependant ces capteurs sont dans la plupart des cas chimiquement incompatibles avec des conditions extrêmes de température et de TEL. En effet, à température élevée, les sels précipitent plus facilement du fait de la chute de leur constante de dissociation et les composés organiques se décomposent en grande partie. Il est primordial que le capteur ait une bonne tenue avec la hausse de température. Dans le cadre de cette étude, le choix s'est porté sur les halogénures, en particulier les ions bromures. De plus, afin d'éviter la précipitation à haute température (cas des sels de bromures comme NaBr et KBr), nous avons fait le choix de l'acide bromhydrique HBr comme capteur chimique du radical hydroxyle. Comme nous allons le voir ici et dans les chapitres suivants, ce système chimique constitue une voie efficace dans la capture des radicaux hydroxyles. D'un point de vue spectroscopique, le suivi est largement facilité. De même, l'utilisation de HBr va permettre d'étudier l'effet de l'acidité sur la capture chimique de HO^\bullet et aussi la capture de l'électron hydraté par H^+ . L'analogie est très grande avec l'utilisation de l'acide chlorydrique afin de capter sélectivement et rapidement les radicaux hydroxyles¹. Ce chapitre va permettre de mieux connaître la chimie des halogènes et du brome dans la radiolyse.

I. La chimie des halogènes

A. Les halogènes

Dans le Tableau II-1 sont regroupées quelques propriétés atomiques des éléments chimiques définis comme étant de la famille des halogènes.

Tableau II-1 : Quelques propriétés atomiques des halogènes².

Elément	F	Cl	Br	I
Numéro atomique	9	17	35	53
Configuration électronique	[He]2s ² 2p ⁵	[Ne]3s ² 3p ⁵	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
Energie d'ionisation I (kJ·mol ⁻¹)	1681	1256	1143	1009
Affinité électronique A (kJ·mol ⁻¹)	333	349	325	296
Electronégativité (échelle de Pauling)	3,98	3,16	2,96	2,66
r _{cov} (pm)	71	99	114	133
R _{X-} (pm)	133	184	196	220

Parmi ces propriétés, il est intéressant de voir l'augmentation régulière du rayon atomique au sein de la colonne des halogènes : ce rayon atomique diminue avec le numéro Z de l'élément halogène. En remontant dans la colonne des halogènes, r est de plus en plus petit. Il est à noter que l'élément fluor est particulièrement petit.

B. Les dihalogènes

1. Propriétés thermodynamiques

Les éléments halogènes dans leur état le plus stable à 298K sous pression de 1 bar (état thermodynamique standard) se trouvent sous forme de molécules diatomiques X₂. On peut trouver ces propriétés dans la littérature comme le montre le Tableau II-2.

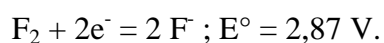
Tableau II-2 : Quelques propriétés thermodynamiques des dihalogènes³.

Elément	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Etat physique (P, T ambiantes)	Gaz incolore	Gaz jaune-verdâtre	Liquide rouge-orangé	Solide violet foncé (éclat métallique)
T _f (°C)	-219	-101	-7	114
T _{éb} (°C)	-188	-34	60	185
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	0,5	6,4	10,6	15,5
$\Delta H_{éb}^0$ (kJ·mol ⁻¹)	6,5	20,4	30,0	42,0
ΔH_{diss}^0 (kJ·mol ⁻¹)	159	243	193	151
X-X (pm) gaz	143	199	228	266

On peut remarquer qu'au-delà de 200°C, tous les dihalogènes sont susceptibles de se trouver sous forme gaz. A température ambiante, seul Br₂ se trouve sous forme liquide.

2. Réactivité

Parmi l'ensemble des halogènes, le fluor est le plus réactif des éléments. Il est aussi le plus électronégatif, ce qui fait du difluor le seul composé capable d'oxyder le dioxygène. En solution aqueuse, il se comporte comme un oxydant fort, suivant la demi-réaction :



Cette valeur élevée de E° indique que le difluor peut oxyder l'eau en O₂ à n'importe quel pH.

La réactivité diminue quand on descend dans la colonne. On trouve alors des oxydants de moins en moins forts, ce qui est en rapport avec une moindre électronégativité des éléments correspondants.

Tableau II-3 : Potentiels standards⁴ de certains couples redox X₂ / X⁻.

Couple redox	E ⁰ (V)
F ₂ / F ⁻	2,87
Cl ₂ / Cl ⁻	1,40
Br ₂ / Br ⁻	1,09
I ₂ / I ⁻	0,54

Il est intéressant de voir le comportement du dibrome en solution. Le dibrome est une molécule composée de deux atomes de brome, notée Br_2 . C'est l'unique forme moléculaire (allotrope) de l'élément brome. Le dibrome est légèrement soluble dans l'eau (environ $35 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Sa masse volumique est de $3,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 20°C . Br_2 est un liquide toxique, lorsqu'il est en solution il est aussi appelé « eau de brome ». Il est très toxique par inhalation et provoque de graves brûlures. Du fait de son fort pouvoir oxydant, et parce qu'il est extrêmement volatile, le dibrome dégage des vapeurs toxiques, suffocantes et rougeâtres.

On notera que les halogènes peuvent avoir des degrés d'oxydation très variés ce qui leur procure une chimie très diverse et souvent complexe. Par exemple, le brome se retrouve sous les degrés d'oxydation -1 (Br^- ou HBr), -0,5 (Br_2^-), -0,33 (Br_3^-), 0 (Br_2), +1 (BrCl), jusqu'à +7 (BrO_4^-).

C. Les acides halogénohydriques

Il est intéressant d'en connaître davantage sur les propriétés des halogénures d'hydrogène puisque l'un des choix de capteurs chimiques de HO^\bullet s'est porté sur l'acide bromhydrique HBr . Ce composé vise à être utilisé dans diverses conditions de température, pression, pH...etc. Par conséquent il est nécessaire de bien maîtriser notamment ses propriétés thermodynamiques.

On appelle acides halogénohydriques des acides constitués d'un cation hydrogène (H^+) et d'un anion halogénure (fluorure F^- , chlorure Cl^- , bromure Br^- , iode I^- ...). Ce sont les formes solvatées des halogénures d'hydrogène.

On compte parmi les acides halogénohydriques :

- Acide fluorhydrique : forme solvatée du HF (liquide incolore)
- Acide chlorhydrique : forme solvatée du HCl (liquide incolore)
- Acide bromhydrique : forme solvatée du HBr (liquide incolore)
- Acide iodhydrique : forme solvatée du HI (liquide incolore)

Le schéma ci-après représente la variation en fonction de Z des propriétés diélectriques des acides halogénohydriques. Plus l'halogène a un numéro atomique Z petit, plus la liaison H-X est polaire, ce qui se traduit par une constante diélectrique élevée des molécules HX à l'état liquide.

La valeur de la constante diélectrique pour HF liquide est même supérieure à celle de l'eau.

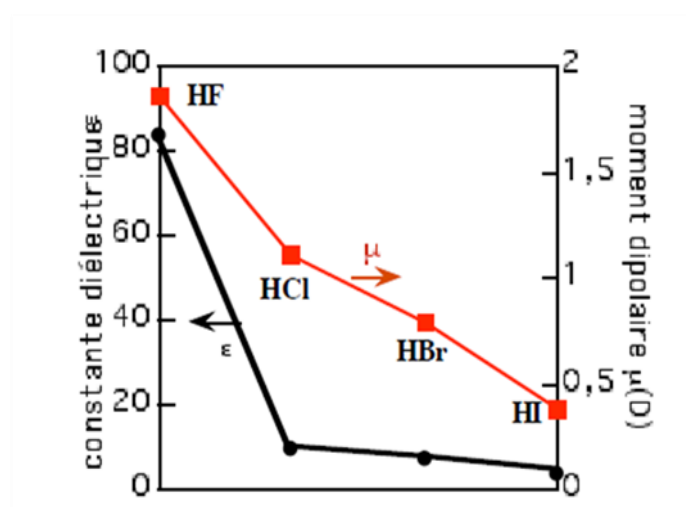


Figure II-1 : Constantes diélectriques et moments dipolaires des acides halogénhydriques.

HCl, HBr, et HI sont des acides de Brønsted forts en solution aqueuse. Cela signifie que les réactions de déprotonation sont favorisées, en d'autres termes que leur $\Delta_r G^\circ$ est négatif, ou encore, que le pK_a de ces acides est négatif ($pK_a = \Delta_r G^\circ / 2,3RT$, voir Tableau II-4). Le pK_a de HF est par contre positif : HF est un acide assez faible. Le pK_a de HBr (-9,5) indique qu'il s'agit d'un acide fort, bien plus fort que HCl notamment.

Tableau II-4 : pK_a des acides de Brønsted de la colonne des halogènes.

Acide	$\Delta_r G^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	pK_a
HF	18,1	3,2
HCl	-39,7	-7
HBr	-54	-9,5
HI	-57,3	-10

En résumé, tous les sels d'halogénures et les acides halogénhydriques sont utilisables. Leur toxicité et leur volatilité sont un frein notamment pour l'acide fluorhydrique. Tous ces composés sont très documentés. Les chlorures, les bromures et les iodures ont été très largement utilisés pour les études de radiolyse car les réactions avec le radical HO^\bullet sont très rapides et produisent des composés intermédiaires facilement détectables dans la gamme 250-400 nm avec de forts coefficients d'extinction molaire comme le montre le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Coefficients d'extinction molaire des espèces transitoires impliquées dans la radiolyse des ions bromure⁵, chlorure¹ et iodure⁶.

Espèces	$\text{Cl}_2^{\cdot-}$	Cl_3^-	$\text{Br}_2^{\cdot-}$	Br_3^-	I_3^-	
ε ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	9650	10400	9900	40900	35200	23200
λ_{max}	340	220	360	266	288	350

Un composé stable issu de l'oxydation comme Br_3^- ou I_3^- peut s'avérer intéressant pour des études d'irradiation stationnaire avec des expositions longues afin de mesurer *in situ* des rendements radiolytiques. Les chlorures ne donnent pas des ions Cl_3^- stables.

Le choix entre I^- et Br^- s'est fait sur la présence d'articles récents relatant l'utilisation de Br^- dans des expériences de capture dans des irradiations avec des ions lourds⁷ et des études fouillées sur le mécanisme de la radiolyse de sels de bromure. De plus, un engouement certain pour cette espèce s'est fait ressentir dans les dernières conférences internationales de Chimie sous rayonnement (Miller Conference 2011 à Tällberg en Suède, Gordon Conference 2010 à Andover dans le New Hampshire) et des études sont publiées prenant en compte des effets de température⁸, de concentration⁹.

Examinons plus en détail les solutions de bromure.

II. Le milieu bromé

A. Historique et généralités sur le brome

Le brome est un élément chimique de la famille des halogènes, de symbole Br et de numéro atomique 35. Sa masse molaire est de $79,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Son nom dérive du mot grec « bromos » (puanteur) en raison de son odeur piquante. Les isotopes stables de cet élément sont ^{79}Br (50,7%) et ^{81}Br (49,3%)¹⁰.

Le brome existe dans les conditions normales de température et de pression sous forme d'un composé, le dibrome Br_2 , une molécule diatomique homonucléaire de couleur brunâtre. Antoine Jérôme Balard et Carl Löwig¹¹ l'ont découvert simultanément en 1825. Le brome est largement présent dans la nature. Il est principalement présent dans l'eau de mer (bromure de

potassium, de sodium et de magnésium). Dans les minerais, il est souvent associé à l'argent : bromargyrite AgBr et embolite AgCl.

La capture des radicaux hydroxyles se fait par les ions bromures qui vont subir une oxydation radiolytique du fait de la présence de ces radicaux dans le volume de solution irradiée. Par conséquent, il est important de bien connaître la chimie du brome, notamment de l'ion bromure, en solution aqueuse.

B. Les ions bromures dans les sels : KBr et NaBr

Le Tableau II-6 regroupe quelques propriétés physicochimiques de ces deux sels. Il est important de voir que la solubilité de ces sels dans l'eau diminue avec la température.

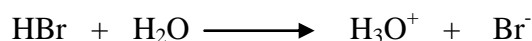
Tableau II-6 : Quelques propriétés physicochimiques de NaBr et KBr³.

Composé	Bromure de sodium NaBr	Bromure de potassium KBr
Apparence	Poudre blanche	Cristaux incolores ou poudre blanche
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	102,9	119,0
Moment dipolaire (D)	9,1	10,6
T°fusion (°C)	755	734
T°ébullition (°C)	1390	1435
Solubilité ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	733 dans l'eau à 20°C 160 dans l'eau à 50°C	650 dans l'eau à 20°C

C. L'acide bromhydrique HBr

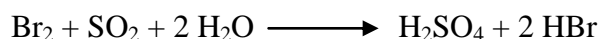
La majeure partie de l'étude présentée dans ce mémoire a été effectuée en utilisant de l'acide bromhydrique HBr.

L'acide bromhydrique est un acide fort formé par la dissolution de bromure d'hydrogène dans l'eau. Il s'agit donc d'une solution aqueuse contenant des ions bromures et des ions hydroniums. Elle peut donc être utilisée pour préparer des sels de brome (comme NaBr ou KBr). L'acide bromhydrique est un acide fort ($\text{pK}_a = -9,5$), plus fort que l'acide chlorhydrique mais plus faible que l'acide iodhydrique ainsi que l'acide perchlorique. L'acide bromhydrique est l'un des plus forts acides minéraux connus. Il est totalement dissocié dans l'eau.



L'acide bromhydrique est communément utilisé pour la production de bromures inorganiques, notamment les bromures de zinc, calcium et sodium. C'est un réactif courant pour créer des composés organo-bromiques. Certains éthers sont séparés avec HBr. Il catalyse également des alkylations et l'extraction de certains minerais. Les principaux composés organiques préparés industriellement à partir de l'acide bromhydrique incluent le bromure d'allyle, le tetrabromo-bis-phénol et l'acide bromoacétique¹².

L'acide bromhydrique peut être préparé en laboratoire via la réaction de Br₂, avec SO₂ en présence d'eau¹³ :



La plupart des préparations typiques en laboratoire se fait d'abord par la production de bromure d'hydrogène (gazeux) qui est ensuite dissous dans l'eau.

D. Propriétés physicochimiques du brome

L'utilisation de solutions d'ions bromure provenant de la solubilisation de NaBr ou de la dissociation de HBr implique des conditions physicochimiques différentes, notamment sur la valeur du pH de la solution amenée à être irradiée. La figure ci-dessous représente le diagramme E-pH du brome en solution :

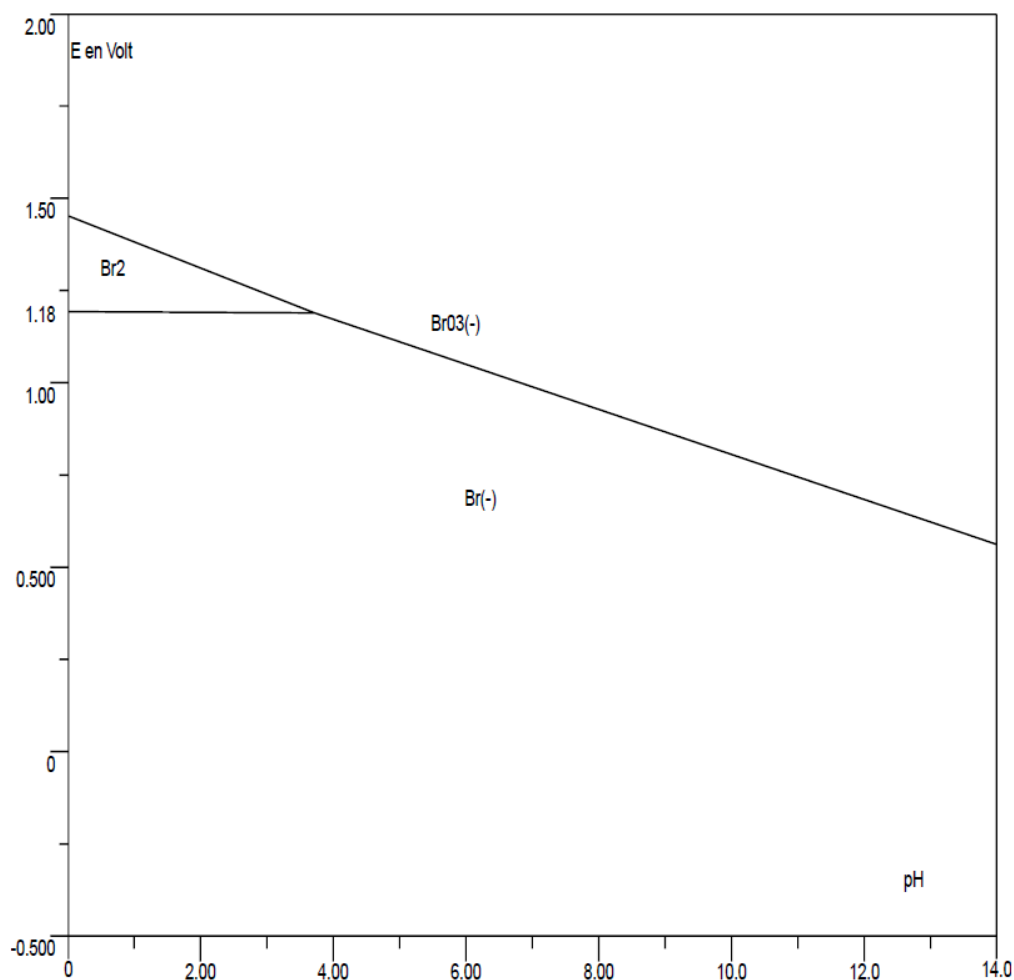


Figure II-2 : Diagramme E-pH du brome en solution.

D'après le diagramme E-pH de l'eau et par superposition avec celui-ci, on peut affirmer que l'ion bromure est stable en solution. Dans le cadre de ce travail, le potentiel électrochimique de la solution est suffisamment faible pour éviter la réaction entre Br^- et l'eau, et entre Br^- et O_2 . De plus, le pH des solutions d'étude est toujours inférieur à 3, ce qui empêche la formation de Br_2 tant que le potentiel électrochimique de la solution reste inférieur à 1,18 V.

Tableau II-7 : pH des solutions d'acide bromhydrique principalement utilisées dans l'étude.

HBr (M)	0,01	0,1	0,3	0,6	0,9
pH	2	1	0,5	0,2	0

Intéressons nous à l'effet de la température sur les solutions de bromure.

L'effet de la température est l'un des enjeux majeurs de cette étude. Peu d'études font référence à l'effet de température sur les solutions de bromure. Nous nous intéressons ici principalement à la stabilité des solutions dans un large domaine de température et aussi aux

éventuels changements au niveau de l'absorption optique, surtout de l'espèce Br^- , en fonction de la température.

Par expérience et par le fait, détaillé dans le premier chapitre de ce mémoire, que la constante diélectrique de l'eau ne favorise pas la solubilité des espèces ioniques, on s'attend à ce que les sels Na^+Br^- ou K^+Br^- , extrêmement solubles à température ambiante, finissent par produire des précipités. Ces précipités n'étant pas contrôlés ne nous permettraient que difficilement de remonter à la concentration de Br^- en solution. D'autre part, cela pose des problèmes techniques dans les tuyauteries de faible diamètre utilisées dans les expériences sous pression. C'est pour cela que notre choix s'est porté rapidement sur les solutions acides. Comme nous le verrons plus loin, cela pose d'autres problèmes comme la corrosion à haute température ou, mais cela est vrai aussi pour les sels, la formation d'agrégats non dissocié de HBr . Ce dernier point est bien sûr lié à l'évolution du pK_a avec la température.

- *Evolution du spectre d'absorption de Br^- avec la température*

Les spectres d'absorption des solutions de bromure en fonction de la température ont fait l'objet de très récentes études. Lin *et al.* viennent en effet de publier l'évolution du spectre d'absorption de solutions de bromure de sodium en fonction de la température jusqu'à 300°C ⁸. Le spectre d'une solution de Na^+Br^- situé dans l'UV, en dessous de 250 nm, se déplace vers le rouge quand la température augmente (Figure II-3). Ce spectre est caractéristique d'un spectre dû à la transition électronique lors d'un transfert de charge à la sphère de solvation (CTTS pour *Charge Transfer To the Solvent*) car il est très sensible au changement de température. Ceci est observé naturellement pour tous les spectres de CTTS connus comme tous les autres halogènes en solution ou encore, les spectres des électrons solvatés. Le déplacement vers le rouge du spectre CTTS est expliqué par l'évolution de la taille de la sphère de la deuxième couche de solvation autour de l'ion Br^- . Nous nous attendons à avoir le même type de comportement pour les solutions acides de HBr .

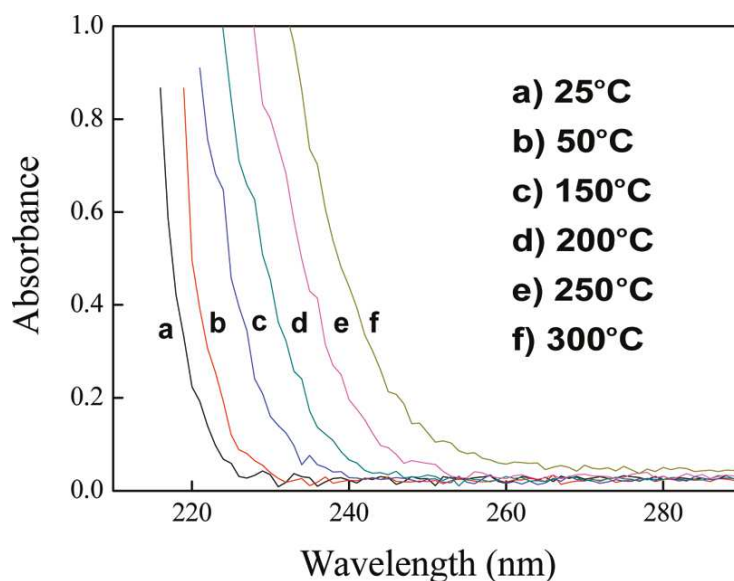


Figure II-3 : Spectres d'absorption de solutions aqueuses de 1 mM NaBr à différentes températures.

- *Evolution du pH d'une solution de HBr en fonction de la température*

Pour ce qui concerne la dissociation de HBr à température élevée, il semble qu'il y ait un manque crucial de données expérimentales. Cependant on peut essayer de retrouver le comportement de la dissociation en prenant les données existantes de la phase gaz et les calculs d'évaluation des énergies de solvation. Proche du point critique (374°C) et au-delà, c'est l'effet de la pression et donc de la densité du fluide qui va extrêmement influencer la solvation comme le confirme l'étude de Flanagan *et al.*¹⁴. La compressibilité de l'eau déjà en condition sous-critique fait que la constante diélectrique de l'eau peut prendre des valeurs variées mais faibles comparées à celle connue à température ambiante. La Figure II-4 montre les isobares autour du point critique (CP).

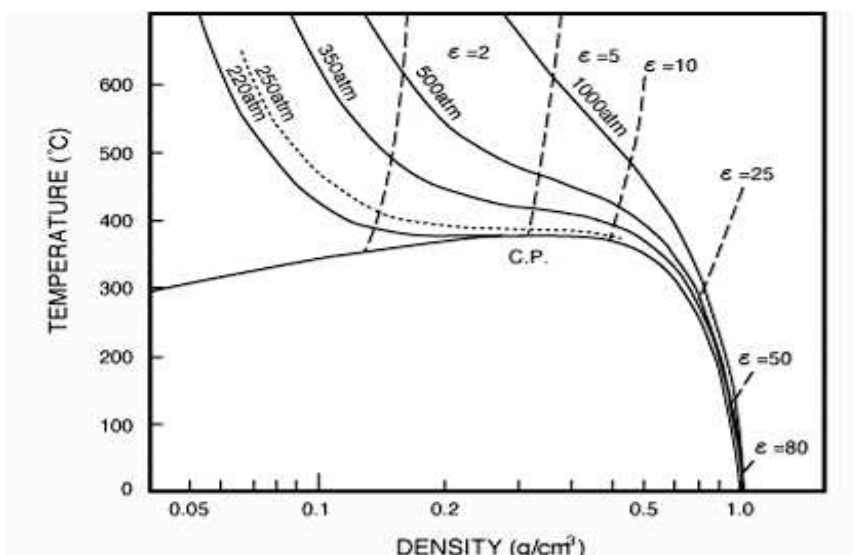


Figure II-4 : Isobares dans le diagramme Température, Densité de l'eau. Les lignes de mêmes constantes diélectriques ont été ajoutées en tirets. (C.P. : Critical Point).

Comme l'article de Flanagan *et al.* ne traite pas du cas du brome, ne s'arrêtant qu'au cas du chlore, nous avons voulu avoir une estimation de l'évolution de l'énergie de solvation d'un ion Br^- par l'eau en fonction de la température. En première approximation, on peut prendre le modèle de Born¹⁵ qui permet de calculer l'énergie libre de solvation ΔA^{solv} d'une particule sphérique de charge q et de rayon a par un solvant de constante diélectrique ϵ par la formule suivante :

$$\Delta A^{\text{solv}} = -\frac{332,054 \times q^2}{2a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

Avec $q=1$, a (le rayon ionique de Br^- vu dans le tableau II-1) = 1,96 Å et les valeurs de ϵ issues de la Figure II-4, on peut recalculer l'énergie libre de solvation de Br^- dans l'eau à différentes températures. Nous avons collecté ces valeurs dans le Tableau II-8.

Tableau II-8 : Estimation de l'énergie libre de solvation de l'ion bromure en appliquant le modèle simplifié de Born.

T (°C)	densité	ϵ	$1-1/\epsilon$	ΔA^{solv} (kcal·mol ⁻¹)
27	1	80	0,9875	-83,4
127	0,95	50	0,98	-83
227	0,75	30	0,967	-81,9
327	0,55	20	0,95	-80,5
427	0,15	1,5	0,333	-28

On s'aperçoit que la valeur de l'énergie libre de solvation ne subit pas de véritable changement dans le domaine sous et supercritique où les valeurs de la constante diélectrique

chutent. On peut donc avancer raisonnablement que l'acide HBr reste complètement dissocié jusqu'à des températures de l'ordre de 350°C.

Néanmoins, il est connu que la constante de dissociation de l'eau chute lorsque la température augmente. Cela est par exemple rappelé dans la Figure II-5 issu du rapport qui montre la variation du pK_e jusqu'à 300°C. Elle modifie sensiblement la conception du pH à température élevée.

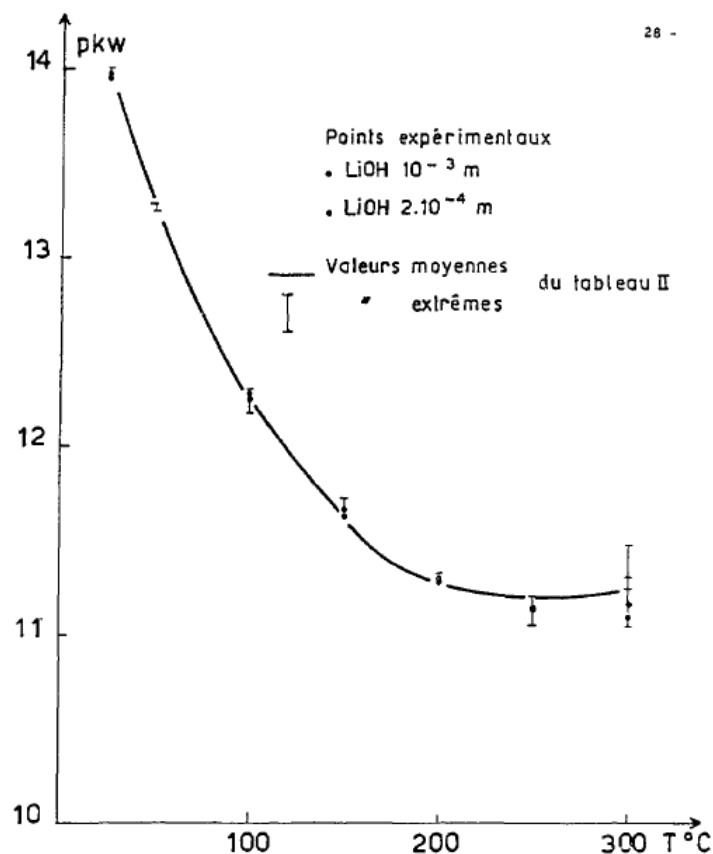


Figure II-5 : Influence de la température sur le pK_e ¹⁶.

Ainsi dans ce même rapport, on peut se rendre compte de l'impact de la température sur le pH d'une solution de 10^{-2} M de HCl (Cf Figure II-6). Une solution de HBr de même concentration subirait approximativement la même évolution du pH. Cela corrobore bien le calcul de l'énergie de solvation précédent.

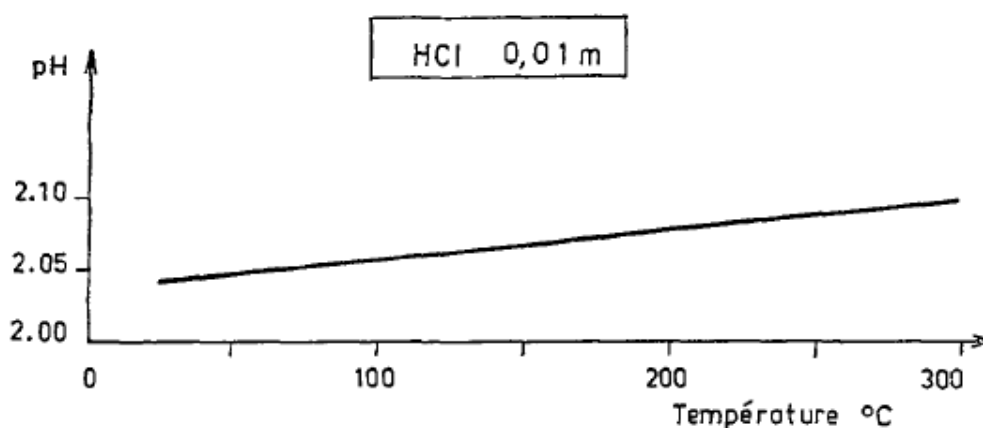


Figure II-6 : Evolution du pH d'une solution de 10^{-2} M de HCl¹⁶.

E. La radiolyse de solutions aqueuses d'ions bromures

1. Historique

La radiolyse de solutions aqueuses d'ions bromures a déjà fait l'objet de nombreuses études et subit un regain d'intérêt visible lors des derniers congrès de Chimie sous Rayonnement. La 1^{ère} étude sur la radiolyse stationnaire d'une solution aqueuse d'ions bromure a été réalisée par Hochanadel¹⁷ en 1952. Il a montré qu'une concentration de 10^{-5} M en ions bromures est suffisante pour protéger l'hydrogène moléculaire du radical hydroxyle, indiquant que le radical HO^\bullet a une grande réactivité vis-à-vis de Br^- . Ensuite, Grossweiner et Matheson ont observé une bande d'absorption vers 350 nm¹⁸, au cours de la radiolyse pulsée de solutions aqueuses en présence d'ions bromures, qu'ils ont attribuée à la formation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$. Plus tard, cette bande d'absorption de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ a été observée par radiolyse pulsée de solutions aqueuses de bromures aérées¹⁹ et désaérées²⁰.

Les travaux de Rafi et Sutton²¹ ont montré que la radiolyse γ de solutions aqueuses aérées contenant KBr, dans une gamme de concentrations allant de 10^{-4} à 1 M, produit du dibrome Br_2 en équilibre avec du tribromure Br_3^- . Le dibrome, formé au cours de la radiolyse, n'est pas stable à une faible concentration de Br^- mais est stable dans des solutions contenant 1M Br^- . Ensuite, Rabani et ses collègues^{5b} ont étudié la radiolyse de solutions aqueuses de KBr sous atmosphère inerte²² et ont déterminé la constante de vitesse de plusieurs réactions qui font partie du mécanisme d'oxydation radiolytique. D'autres constantes de vitesse seront évaluées plus tard en radiolyse pulsée par D'Angelantonio²³. Ses collaborateurs ont également observé la formation de Br_3^- et constaté que l'intensité de la bande du spectre de Br_3^- dépend du pH et de la concentration initiale de Br^- en solution. Plusieurs valeurs de ϵ ont également été

rapportées : $25000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 266 nm, $39000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 270 nm. Ces travaux ont démontré l'existence d'un équilibre entre Br_2 et Br_3^- :



Récemment, Wang^{5a} et ses collaborateurs²⁴ ont évalué la valeur de K à $16,1 \pm 0,3 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. De plus, ils ont déterminé précisément la valeur de ϵ des ions Br_3^- à 266 nm, égale à $40900 \pm 400 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

2. Le mécanisme réactionnel de l'oxydation radiolytique de Br^-

Ce mécanisme englobe l'ensemble des réactions se produisant lors de la radiolyse de l'eau pure sous différentes atmosphères (air, O_2 , N_2O , argon/ N_2) auquel il faut ajouter les réactions faisant intervenir les ions bromures et les différents produits bromés formés lors de l'irradiation (Tableau II-9).

Tableau II-9 : Principales réactionsⁱ impliquées dans la radiolyse de solutions aqueuses de Br^- .²⁵

N° réaction	Réaction	k ($\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	$\text{Br}^- + \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{BrOH}^\bullet$	$1,1 \times 10^{10}$
2	$\text{Br}^\bullet + \text{HO}^- \longrightarrow \text{BrOH}^\bullet$	$1,3 \times 10^{10}$
3	$\text{H}^\bullet + \text{Br}^- \longrightarrow \text{HBr}^\bullet$	$3,3 \times 10^7$
4	$\text{BrOH}^\bullet \longrightarrow \text{Br}^- + \text{HO}^\bullet$	$3,3 \times 10^7$
5	$\text{BrOH}^\bullet \longrightarrow \text{Br}^\bullet + \text{HO}^-$	$4,2 \times 10^6$
6	$\text{BrOH}^\bullet + \text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2^{\bullet-} + \text{HO}^-$	$1,9 \times 10^8$
7	$\text{BrOH}^\bullet + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Br}^\bullet + 2\text{H}_2\text{O}$	$4,4 \times 10^{10}$
8	$\text{Br}^\bullet + \text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2^{\bullet-}$	$1,2 \times 10^{10}$
9	$\text{Br}_2^{\bullet-} \longrightarrow \text{Br}^\bullet + \text{Br}^-$	$1,9 \times 10^4$
10	$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{Br}_2^{\bullet-} \longrightarrow \text{Br}_3^- + \text{Br}^-$	$2,4 \times 10^9$
11	$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{Br}^- + \text{BrOH}^\bullet$	$2,7 \times 10^6$
12	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{Br}_2^{\bullet-} \longrightarrow 2\text{Br}^-$	$1,3 \times 10^{10}$
13	$\text{H}^\bullet + \text{Br}_2^{\bullet-} \longrightarrow 2\text{Br}^- + \text{H}^+$	$1,4 \times 10^{10}$

ⁱ Les réactions portant sur la radiolyse de l'eau ne sont pas indiquées mais ont bien lieu.

14	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Br}_2^\bullet \longrightarrow 2\text{Br}^- + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$1,0 \times 10^8$
15	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{Br}_3^- \longrightarrow \text{Br}_2^\bullet + \text{Br}^-$	$2,7 \times 10^{10}$
16	$\text{H}^\bullet + \text{Br}_3^- \longrightarrow \text{Br}_2^\bullet + \text{Br}^- + \text{H}^+$	$1,2 \times 10^{10}$
17	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Br}_3^- \longrightarrow \text{Br}_2^\bullet + \text{Br}^- + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$1,0 \times 10^8$
18	$\text{Br}_2 + \text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_3^-$	$1,6 \times 10^9$
19	$\text{Br}_3^- \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{Br}^-$	$1,0 \times 10^8$

La formation de l'ion tribromure à partir de l'oxydation de l'ion bromure par HO^\bullet diffère suivant le pH. En effet, le schéma réactionnel en milieu neutre suit cet enchaînement de réactions :

Tableau II-10 : Schéma réactionnel amenant à la formation de l'ion tribromure en milieu neutre.

Réaction N°	Réaction	k (dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	$\text{Br}^- + \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{BrOH}^\bullet$	$1,1 \times 10^{10}$
6	$\text{BrOH}^\bullet + \text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2^\bullet + \text{HO}^-$	$1,9 \times 10^8$
10	$\text{Br}_2^\bullet + \text{Br}_2^\bullet \longrightarrow \text{Br}_3^- + \text{Br}^-$	$2,4 \times 10^9$

Dans le Tableau II-11, on observe qu'en milieu acide, la réaction N°1 est suivie de la réaction N°7 et N°8.

Tableau II-11 : Schéma réactionnel amenant à la formation de l'ion tribromure en milieu acide.

Réaction N°	Réaction	k (dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	$\text{Br}^- + \text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{BrOH}^\bullet$	$1,1 \times 10^{10}$
7	$\text{BrOH}^\bullet + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Br}^\bullet + 2\text{H}_2\text{O}$	$4,4 \times 10^{10}$
8	$\text{Br}^\bullet + \text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2^\bullet$	$1,2 \times 10^{10}$
10	$\text{Br}_2^\bullet + \text{Br}_2^\bullet \longrightarrow \text{Br}_3^- + \text{Br}^-$	$2,4 \times 10^9$

La formation de l'ion tribromure nécessite plus d'étapes en milieu acide qu'en milieu neutre mais ces réactions sont bien plus rapides. En milieu basique, la formation de Br_3^- n'est pas favorisée²⁵.

L'ion tribromure étant en équilibre avec Br_2 (réactions N°18 et N°19, $K = 16,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), le bilan global d'oxydation de Br^- en solution neutre ou acide est exprimé au travers de son rendement d'oxydation G_{ox} :

$$G_{\text{ox}} = 2 \times [G(\text{Br}_3^-) + G(\text{Br}_2)]$$

L'oxydation de Br^- en Br_3^- nécessite la consommation de 2 radicaux hydroxyles et de 4 ions bromure.

L'oxydation radiolytique de Br^- par HO^\bullet entraîne l'apparition de différentes espèces qui sont des formes oxydées de l'ion bromure : $\text{Br}_2^{\bullet-}$ et Br_3^- . Il est intéressant de mieux décrire les caractéristiques de ces différentes espèces qui vont s'avérer essentielles dans la compréhension du mécanisme d'oxydation.

- *L'espèce $\text{Br}_2^{\bullet-}$*
 - Propriétés

$\text{Br}_2^{\bullet-}$ présente un fort caractère oxydant mais également un faible pouvoir réducteur²⁶.

Tableau II-12 : Potentiels d'oxydoréduction des couples oxydant/réducteur comprenant l'espèce $\text{Br}_2^{\bullet-}$.

Couples	$\text{Br}_2^{\bullet-} / \text{Br}^-$	$\text{Br}_2 / \text{Br}_2^{\bullet-}$
$E^0 (V_{\text{ENH}})$	1,7	0,43

- Spectre d'absorption

L'espèce radicalaire $\text{Br}_2^{\bullet-}$ fut identifiée pour la première fois au sein de solutions aqueuses irradiées contenant des ions bromures par Grossweiner et Matheson en 1957. Le spectre d'absorption de cette espèce a été reporté par Zehavi et Rabani^{5b}. Dans le cadre de ce travail, ce spectre a également été mesuré par radiolyse pulsée avec l'accélérateur linéaire d'électrons du laboratoire de radiolyse. Le maximum de la bande d'absorption se situe vers 360 nm avec un coefficient d'extinction molaire associé de $9900 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le spectre de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ est présenté dans la Figure II-7 pour la température ambiante et pour des températures allant jusqu'à 380°C ⁸. Nous verrons dans le chapitre IV que nous confirmons cette évolution. Ainsi

le maximum du spectre d'absorption de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ semble ne pas changer lorsque la température augmente.

Il est important de savoir que la température a un effet sur le spectre d'absorption de $\text{Br}_2^{\cdot-}$.

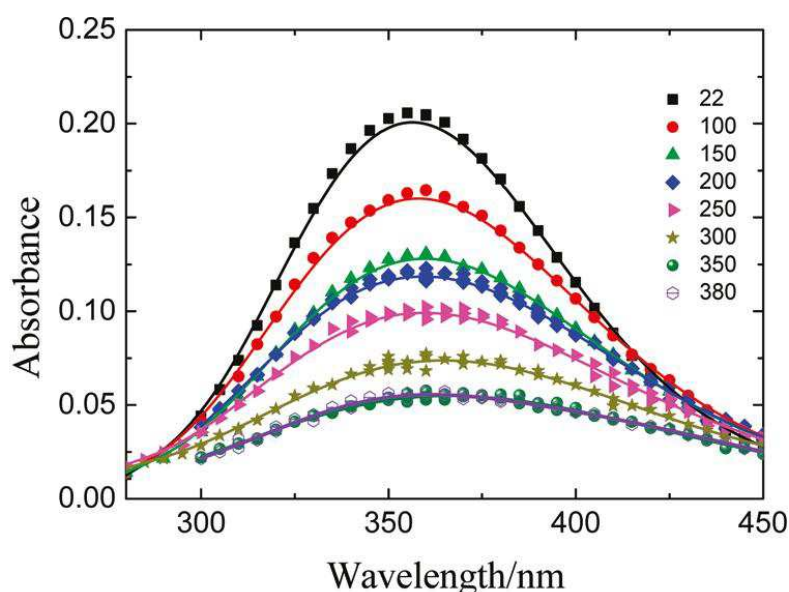


Figure II-7 : Evolution du spectre d'absorption de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ avec la température. Solution de NaBr 50 mM saturée en N_2O (Lin *et al.* 2011).

L'intensité de la bande décroît avec la température. Cela est dû en partie à la chute de la valeur du coefficient d'extinction molaire avec la température.

Tableau II-13 : Valeurs du coefficient d'extinction molaire de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ à 360 nm⁸.

T (°C)	22	100	150	200	250	300	350	380
ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	9900	8910	8316	7821	7623	7227	6831	6800

Quand la température augmente, à pression constante, la densité de l'eau diminue et par conséquent l'absorbance est plus faible. Cela est dû également à la modification des constantes de vitesses impliquées dans les réactions de formation et de disparition de l'espèce $\text{Br}_2^{\cdot-}$. Ce comportement de type non Arrhenius provient des nombreux changements des propriétés de l'eau à haute température comme la viscosité, le coefficient de diffusion et la constante diélectrique (voir chapitre I, section IV.E.2).

On ne constate pas de déplacement du maximum de la bande entre 20 et 380°C. Cette bande d'absorption intense dans l'UV, visible dans le cas de Br^\cdot n'est pas due à une transition CTTS. Dans le cas de Br_2^\cdot , la transition a lieu entre deux états de valence de Br_2^\cdot .

- Formation et disparition

La formation rapide de cette espèce au sein de solutions aqueuses bromées s'explique différemment suivant l'acidité du système. En effet, comme il l'a été souligné auparavant dans le mécanisme d'oxydation de Br^- , la concentration en protons donne quelques degrés de liberté au schéma réactionnel. L'espèce Br_2^\cdot a pour précurseur l'espèce BrOH^\cdot , que cela soit à pH acide ou neutre (Tableaux II-10 et II-11). En milieu acide, la réaction entre Br^- et HO^\cdot produit BrOH^\cdot très rapidement. L'espèce BrOH^\cdot provient d'un pré-équilibre (en milieu acide la rétro-réaction N°4 n'est pas négligeable) et est donc une espèce transitoire qui tend à disparaître pour former Br^\cdot avec une vitesse dépendant de la concentration des protons (réaction N°7). Globalement, l'espèce BrOH^\cdot est une espèce consommée plus rapidement qu'elle n'est formée. Elle est donc très difficile à observer d'un point de vue spectroscopique et cinétique. La rencontre entre Br^\cdot et Br^- produit Br_2^\cdot . Br_2^\cdot n'est pas une espèce stable et va donc disparaître rapidement.

Il est important de connaître l'ordre de grandeur de la durée de vie de Br_2^\cdot . On peut considérer que celle-ci est de l'ordre de quelques μs à quelques dizaines de μs .

• *L'espèce Br_3^\cdot*

- Spectre d'absorption

L'étude de la formation de Br_3^\cdot a permis d'obtenir le spectre d'absorption avec mesure du coefficient d'extinction molaire en son maximum^{5a}.

Sur le spectre d'absorption présenté sur la Figure II-8, une bande intense située vers 266 nm témoigne de l'apparition de l'ion tribromure.

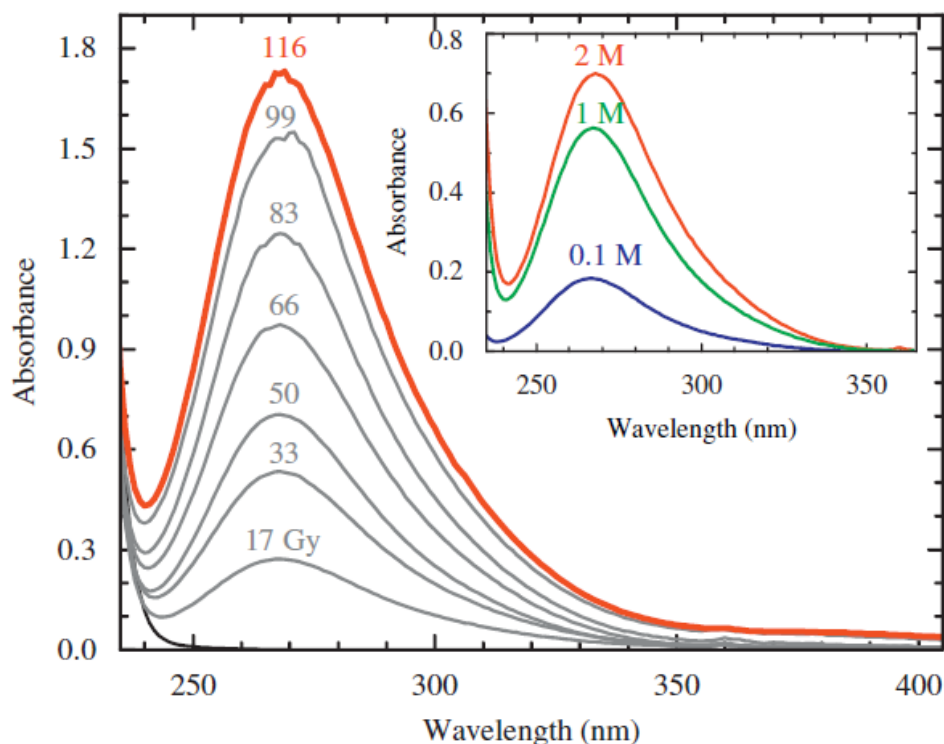


Figure II-8 : Spectre d'absorption d'une solution de NaBr à 2 M saturée en N₂O, pH neutre, à différentes doses (irradiation γ). Petit encadré : Spectres d'absorption de solutions de NaBr contenant diverses concentrations en ions bromures (saturation N₂O, pH neutre, irradiation γ , dose totale : 50 Gy)²⁵.

La valeur du coefficient d'extinction molaire à 266 nm est de 40900 dm³·mol⁻¹·cm⁻¹. L'influence de la température sur le spectre d'absorption de l'ion tribromure a été évaluée très récemment lors des travaux de Lin en 2011.

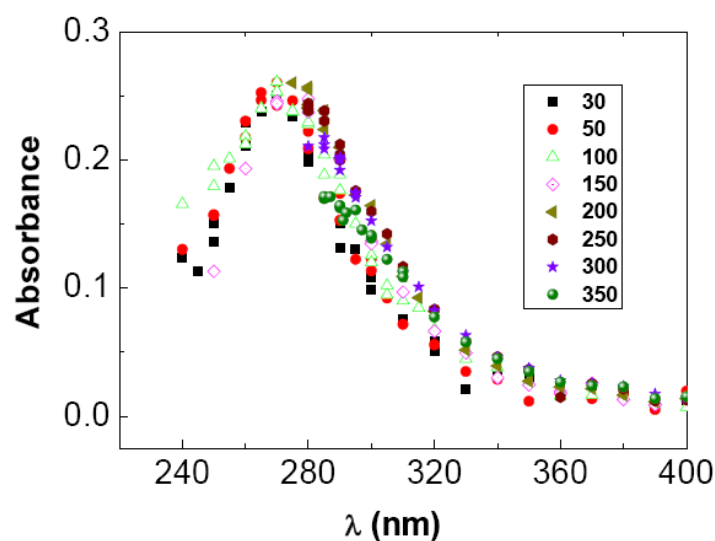
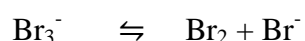


Figure II-9 : Evolution du spectre de Br₃⁻ avec la température. Radiolyse pulsée de solutions de 2 M NaBr (Lin *et al.* 2011).

La bande ne peut pas être observée complètement à cause de l'absorption due à Br^- (déplacement vers le rouge avec la température de la bande caractéristique de la transition CTTS de Br^-).

On n'observe pas de déplacement du spectre avec la température. La forme de la bande n'est pas modifiée (pas d'élargissement comme observé pour le spectre de $\text{Br}_2^{\cdot-}$) entre 30 et 350°C.

Il existe une dépendance en température du spectre de Br_3^- produit lors de la radiolyse de solutions aqueuses de 1 M NaBr. En radiolyse stationnaire, l'ion tribromure se décompose au-delà de températures supérieures à 100°C :



A 150°C, la bande vers 266 nm caractéristique de l'absorption de Br_3^- a disparu.

- Formation et disparition

Br_3^- est l'espèce qui apparaît suite à la réaction de terminaison de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ (réaction N°10). Il est en équilibre avec le dibrome (réactions N°18 et N°19). L'existence de cet équilibre montre que l'espèce Br_3^- demeure stable à température ambiante et qu'il est donc observable en spectrophotométrie d'absorption.

Il a été montré que la durée de vie de cette espèce est très grande à température ambiante. L'ion tribromure est donc considéré comme une espèce stable contrairement à $\text{Br}_2^{\cdot-}$.

Conclusion

Les différentes espèces formées lors de l'oxydation radiolytique de Br^- ont des propriétés spectrales et des durées de vie bien différentes. Suivant la concentration initiale en ions bromures, la production de chacune de ces espèces est plus ou moins favorisée. Il est donc nécessaire d'adapter les techniques d'analyse et de détection à l'espèce étudiée. Le Tableau II-14 résume l'évolution des propriétés spectrales de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ et Br_3^- avec la température.

Tableau II-14 : Bilan de l'évolution des propriétés spectrales avec la température pour les espèces Br^- , $\text{Br}_2^{\cdot-}$ et Br_3^- .

Espèces	Technique expérimentale	Température (°C)	Déplacement spectral
Br^-	Spectrophotométrie différentielle UV-visible	22-300	Bathochrome

$\text{Br}_2^{\bullet-}$	Radiolyse pulsée à 360 nm	20 - 380	Aucun. Léger élargissement de la bande du côté des grandes longueurs d'onde
Br_3^-	Radiolyse stationnaire	20	Aucun
	Radiolyse pulsée à 266 nm	20-350	Aucun

Ces trois espèces, Br^- , $\text{Br}_2^{\bullet-}$ et Br_3^- , ont beau correspondre au même élément (le brome) et avoir la même charge (-1), leurs propriétés spectrales restent bien distinctes.

L'irradiation de solutions aqueuses de Br^- plus ou moins concentrées entraîne l'apparition de nouvelles espèces comme $\text{Br}_2^{\bullet-}$ et Br_3^- . L'analyse de ces espèces notamment lorsque l'on travaille à température élevée, nécessite des méthodes de cinétique rapide (radiolyse pulsée sur différentes échelles de temps). Ces méthodes permettent de mesurer les rendements radiolytiques de ces espèces issues de l'oxydation radiolytique de Br^- . Le chapitre suivant décrit l'ensemble des techniques développées et utilisées dans ce travail qui ont permis d'observer l'apparition de ces espèces et de les quantifier dans des gammes de températures et de TEL les plus étendues possibles.

Bibliographie du Chapitre II

1. Atinault, E. Etude de l'oxydation radiolytique de l'uranium de degré d'oxydation +IV par radiolyse pulsée et stationnaire induites par divers rayonnements : hélions, électrons accélérés et gamma. Université de Nantes, 2008.
2. (a) Greenwood, N. N., Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, 2nd ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, 1997; Vol. chapitre 17 ; (b) Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th edition. CRC Press: Boca Raton, 2003; (c) Cordero, B., et al., Covalent radii revisited. *Dalton Transactions* **2008**, 2832 - 2838.
3. (a) Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89th ed. CRC Press: Boca Raton, 2008; (b) Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed. CRC Press: Boca Raton, 2009.
4. Schüring, J., et al., *Redox: Fundamentals, Processes and Applications*. Springer-Verlag: Heidelberg, 1999.
5. (a) Wang, T. X., et al., Equilibrium, kinetic, and UV-spectral characteristics of aqueous bromine chloride, bromine, and chlorine species. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5872-5878; (b) Zehavi, D., Rabani, J., The oxidation of aqueous bromide ions by hydroxyl radicals. A pulse radiolytic investigation. *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 312-319; (c) Mamou, A., Rabani, J., Behar, D., On the oxidation of aqueous Br⁻ by OH radicals, studied by pulse radiolysis. *J. Phys. Chem* **1977**, 81, 1447-1448.
6. Wei, Y. J., et al., Ultraviolet absorption spectra of iodine, iodide ion and triiodide ion. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi* **2005**, 25 (1), 86-88.
7. Baldacchino, G., et al., Hydroxyl radical yields in the tracks of high energy ¹³C⁶⁺ and ³⁶Ar¹⁸⁺ ions in liquid water. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **2006**, 245, 288-291.
8. Lin, M., et al., Temperature Dependent Absorption Spectra of Br⁻, Br₂^{•-}, and Br₃⁻ in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 4241-4247.
9. (a) Balcerzyk, A., et al., Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Aqueous Solutions of Bromide. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115 (17), 4326-4333 ; (b) Balcerzyk, A., et al., Picosecond Pulse Radiolysis of Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Halide Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115 (33), 9151-9159.
10. Draganic, Z. D.; Draganic, I. G., *The radiation chemistry of water*. Academic Press: New York, 1971.
11. Löwig, C., On the preparation of bromine and a striking decomposition of ether by chlorine. *Magazine für Pharmacie* 1827, pp 31-36.
12. Dagani, M. J., et al., "Bromine Compounds". In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
13. Scott, A., Preparation of pure hydrobromic acid. *J. Chem. Soc., Trans.* **1900**, 77, 648-650.
14. Flanagan, L. W., et al., Ion solvation in supercritical water based on an adsorption analogy. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101 (40), 7998-8005.
15. Born, M., . *Z. Physik* **1920**, 1 (45).
16. Chaudon, L. *Mesure du pH à haute température. Applications aux solutions utilisées dans les réacteurs à eau pressurisée. Rapport CEA-R-4964*; 1979.
17. Hochanadel, C. J., Effects of cobalt γ-radiation on water and aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **1952**, 56 (5), 587-594.

18. Grossweiner, L. I., Matheson, M.S. , The kinetics of the dihalide ions from the flash photolysis of aqueous alkali halide solutions. *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 1089-1095.
19. Cercek, B., et al., Pulse radiolysis of aerated aqueous potassium bromide solutions. In *Pulse Radiolysis*, Academic Press: London, 1965; pp 83-98.
20. Behar, D., Pulse radiolysis studies on Br^- in aqueous solution: the mechanism of Br_2^- formation. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 1815-1818.
21. Rafi, A.; Sutton, H. C., Radiolysis of aerated solutions of potassium bromide. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 877-890.
22. Matheson, M. S., Mulac, W.A. , Weeks, J.L. , Rabani, J., The pulse radiolysis of deaerated aqueous bromide solutions. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2092-2099.
23. D'Angelantonio, M., et al., A re-examination of the decay kinetics of pulse radiolytically generated Br_2^- radicals in aqueous solution. *Rad. Phys. Chem.* **1988**, *32*, 319-324.
24. Beckwith, R. C., Wang, T.X., Margerum, D.W., Equilibrium and kinetics of bromine hydrolysis. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 995-1000.
25. Mirdamadi-Esfahani, M., et al., Radiolytic formation of tribromine ion Br_3^- in aqueous solutions, a system for steady-state dosimetry. *Rad. Phys. Chem.* **2009**, *78*, 106-111.
26. Henglein, A., *Radiat. Phys. Chem.* **1980**, *15*.

Chapitre III. Protocoles expérimentaux et sources d'irradiation	94
Introduction	94
I. La radiolyse stationnaire et la radiolyse pulsée.....	95
A. La radiolyse stationnaire	96
B. La radiolyse pulsée.....	96
II. Sources d'irradiation et montages associés	98
A. Expériences à faible TEL	99
1. Accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR	99
2. Accélérateur linéaire d'électrons ELYSE.....	106
3. Synchrotron ESRF.....	115
B. Sources de rayonnement à TEL élevé	122
1. Le cyclotron : principe de fonctionnement.....	123
2. Le cyclotron GANIL	125
3. Le cyclotron ARRONAX	129
III. La spectroscopie d'absorption	134
A. Le spectre d'absorption	134
B. La loi de Beer-Lambert	135
Conclusion.....	136
Bibliographie du Chapitre III	138

Chapitre III. Protocoles expérimentaux et sources d'irradiation

Introduction

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales, d'irradiation et d'analyse, mises en œuvre afin d'étudier l'oxydation radiolytique de Br^- par HO^\bullet dans des situations variées de rayonnement et de température.

Afin de suivre les réactions rapides induites sous rayonnement, les chercheurs ont développé des outils qui permettent de fournir des rayonnements ionisants à leurs expériences. En effet, l'avènement des accélérateurs d'électrons a généré les premières expériences de radiolyse pulsée dans les années 1960. Il devenait alors possible d'identifier des intermédiaires chimiques très réactifs de courte durée de vie, grâce au suivi de leur spectre d'absorption UV-visible en fonction du temps. La radiolyse pulsée a ainsi permis la détermination d'un très grand nombre de constantes de vitesse de réactions chimiques.

Depuis, les connaissances sur la décomposition de l'eau sous rayonnement ont permis l'utilisation de la radiolyse de l'eau pour déclencher d'autres réactions de manière contrôlée. Ainsi la radiolyse de l'eau et plus généralement la radiolyse des solvants offre une méthode très pratique de création de radicaux de manière quantitative. Les espèces issues de la radiolyse du solvant peuvent produire en solution différents radicaux et donner naissance à de nouvelles liaisons chimiques lors de réactions avec les solutés ou avec d'autres radicaux issus de la radiolyse du solvant. Le point clé de ces études était alors la connaissance des rendements des produits radicalaires et moléculaires à un temps donné après le dépôt d'énergie. Les réactions avec les solutés présents en faible concentration se produisent habituellement dans les étapes homogènes, c'est-à-dire une centaine de nanosecondes après le passage du rayonnement ionisant. De nos jours, les rendements issus de l'étape homogène sont connus avec une bonne précision dans le cas de la radiolyse de l'eau mais leurs valeurs à l'échelle inférieure à la nanoseconde sont encore débattues. Les sources d'irradiation à résolution temporelle élevée (picoseconde, nanoseconde) sont en développement constant et permettent d'accéder aux rendements d'espèces radiolytiques à cette même échelle de temps.

Dans ce travail, l'évolution des conditions de TEL et de température vers des valeurs extrêmes nécessite une adaptation de l'environnement proche de l'échantillon soumis au rayonnement. Ainsi il faudra diminuer l'épaisseur des fenêtres d'entrée des particules ionisantes incidentes, pour les TEL élevés, tout en augmentant la résistance à la pression et à la déformation des matériaux due aux fortes températures. Voilà le défi auquel nous nous sommes attachés et qui va être décrit dans ce chapitre.

I. La radiolyse stationnaire et la radiolyse pulsée

Afin d'élucider le mécanisme de la radiolyse des solutions de Br^- dans des conditions extrêmes de température et de TEL, ainsi que de mieux définir les réactions se produisant dans les grappes à des temps très courts (échelle picoseconde), deux approches expérimentales sont possibles. Les expériences de radiolyse stationnaire et de radiolyse pulsée. Elles mettent toutes les deux en évidence les réactions chimiques impliquant les espèces transitoires issues de la radiolyse de l'eau. La radiolyse stationnaire utilise des faisceaux de particules continus, voire des sources radioactives gamma (^{60}Co ou ^{137}Cs). La radiolyse pulsée utilise quant à elle des impulsions (des paquets) de particules de durée allant de quelques picosecondes à quelques microsecondes. Les systèmes de détection doivent être adaptés à chaque méthode : en continu la détection des espèces stables ne pose pas de problème particulier en spectroscopie car une résolution temporelle de l'ordre de la seconde est à la portée de n'importe quel spectromètre commercial. Par contre en radiolyse pulsée la réponse de l'électronique doit être inférieure à la microseconde ; dans tous les cas l'électronique est limitée tout au plus à un peu moins de la nanoseconde. Pour descendre à des résolutions de l'ordre de la picoseconde, l'ordre de grandeur des impulsions disponibles sur l'accélérateur ELYSE par exemple, il faudra « jouer » sur les délais optiques entre deux impulsions, du laser et des électrons, pour reconstruire une cinétique dans le domaine pico-/nano-seconde.

C'est le même problème lorsqu'on utilise les ions lourds, les rayonnements X, impulsionnels ou continus : la détection s'ajustera à la résolution temporelle voulue. Ces accélérateurs de particules sont par contre beaucoup moins nombreux et ont des temps d'accès beaucoup moins confortables. C'est donc aussi dans cette problématique que se place l'étude de l'oxydation radiolytique de l'ion bromure sous différentes conditions de TEL et de température.

A. La radiolyse stationnaire

La radiolyse stationnaire représente la première partie dans cette étude sur l'oxydation radiolytique de l'ion bromure par les radicaux hydroxyles. Elle permet de bien connaître le bilan global de l'oxydation, notamment la nature des produits stables formés, suivant les différentes conditions expérimentales. Elle repose sur l'irradiation continue de l'échantillon par un rayonnement ionisant dont le résultat est analysé par spectrophotométrie UV – visible. Plusieurs types de particules ont été utilisés pour la radiolyse stationnaire :

- les rayons X d'une dizaine de keV produits par le synchrotron ESRF à Grenoble,
- les ions carbone de 975 MeV délivrés par le cyclotron du GANIL à Caen et,
- les hélions de 70 MeV délivrés par le cyclotron ARRONAX à Nantes.

Dans le cas des études de radiolyse stationnaire, la méthode de capture est conventionnellement utilisée (comme cela a été décrit dans le chapitre I). La dépendance temporelle des différents rendements radiolytiques peut être ainsi estimée par l'utilisation d'une gamme de concentrations en capteurs (concentrations variées en ions bromure et ions hydroniums dans ce travail). Toutes les expériences de radiolyse stationnaire décrites dans ce mémoire ont pour but d'étudier la formation de l'ion tribromure Br_3^- et d'observer sa formation en temps réel et *in situ* sur une longue échelle de temps. L'ion tribromure est la seule observable à temps long. Les espèces H_2 et H_2O_2 si elles sont produites, ne sont pas « visibles » *in situ*. Il s'agit donc d'étudier l'évolution du rendement de formation de cette espèce (Br_3^-) à température ambiante sur une grande gamme de valeurs de TEL, notamment à TEL élevé. L'observation de la formation de Br_3^- s'est faite *in situ* et l'évolution de cette formation a pu être étudiée en fonction de différents paramètres expérimentaux, tels que le pH, la concentration initiale en ions bromures et le gaz de saturation.

B. La radiolyse pulsée

La radiolyse pulsée consiste à irradier une solution pendant un temps très bref (échelle picoseconde, nanoseconde) à l'aide d'un rayonnement ionisant afin de générer des états excités, des ions, des radicaux qui sont directement ou indirectement détectés et observés par différentes méthodes d'analyse rapide avant la disparition de ces espèces actives.

Buxton a présenté une vue d'ensemble de la chimie sous rayonnement de l'eau à faible TEL, à température ambiante et à pression atmosphérique¹. Depuis cette publication, de nombreux résultats concernant les rendements à une échelle de temps plus courte sont venus s'ajouter

grâce au développement d'accélérateurs dédiés à la radiolyse pulsée ultrarapide² et à l'amélioration des techniques de détection³. Des progrès dans les techniques de radiolyse pulsée à l'échelle picoseconde⁴ ont été réalisés depuis son invention et la première expérience de radiolyse pulsée⁵.

La spectroscopie d'absorption est souvent associée au montage de radiolyse pulsée. On peut alors déterminer les rendements radiolytiques des espèces transitoires⁶ à temps court et les constantes de vitesse de réaction^{6a, 7} de formation et de disparition. Les récents développements concernent la radiolyse pulsée picoseconde (voire femtoseconde, développée par l'équipe de Yoshida et Tagawa à Osaka, Japon) et la radiolyse pulsée avec les ions lourds.

La méthode de capture peut aussi être associée à la radiolyse pulsée pour transformer une espèce peu absorbante en un élément (toujours instable et réactif) plus confortable à détecter. C'est le cas de la capture de HO^\bullet par l'ion thiocyanate SCN^- . Dans notre cas, Br^- peut aussi jouer ce rôle pour former $\text{Br}_2^{\bullet-}$ rendant compte de la capture de HO^\bullet par Br^- . La transformée de Laplace est donc constamment valable en radiolyse pulsée et la faible concentration en capteurs permet d'éviter les réactions secondaires dans le système chimique.

On comprend donc pourquoi la radiolyse est un outil puissant qui permet de mieux comprendre les réactions induites sous rayonnement. En outre, par comparaison avec la simulation certains phénomènes rentrant en compétition peuvent être prédits de cette manière.

La radiolyse pulsée vient aussi compléter les premières conclusions obtenues lors d'expériences de radiolyse stationnaire. Il est admis que les réactions ayant lieu au centre de la trace ne peuvent pas être clairement comprises en se fiant seulement aux données que procurent la radiolyse stationnaire. La radiolyse pulsée donne accès à des mesures quantitatives et qualitatives de rendements d'espèces réactives avec une haute résolution temporelle.

Mise en oeuvre

Dans le cas d'un faisceau pulsé, la durée de l'impulsion est le paramètre le plus important afin de déterminer la résolution temporelle des expériences de radiolyse pulsée. Des impulsions de la picoseconde à la microseconde sont maintenant envisageables. Cependant, peu d'expériences à haute résolution temporelle ont été menées. Ces expériences nécessitent une impulsion très fine de quelques picosecondes possédant assez d'énergie et un système de détection rapide avec un temps de réponse comparable à la durée de l'impulsion.

La radiolyse pulsée à faible TEL est bien connue puisqu'il existe beaucoup d'installations nucléaires qui la rendent facile d'accès⁸. Beaucoup d'expériences ont été menées sur l'électron hydraté⁹ et le radical hydroxyle. En revanche la radiolyse pulsée à TEL élevé est beaucoup moins étudiée et maîtrisée car il existe un nombre restreint d'installations permettant de fournir un faisceau de TEL élevé d'une grande intensité avec une impulsion très courte. De plus, les valeurs de rendement radiolytique sont plus faibles que celles obtenues avec un faisceau d'électrons. Enfin, les particules à TEL élevé sont arrêtées plus rapidement par la matière, c'est-à-dire que leur pouvoir de pénétration est plus faible que celui des électrons par exemple. Et comme dans la plupart des expériences de radiolyse pulsée le trajet optique correspond à la profondeur de pénétration de l'ion lourd dans la cellule (la notion de colinéarité entre les faisceaux ionisants et de lumière d'analyse sera abordée plus tard dans ce chapitre), cela signifie d'après la loi de Beer-Lambert que l'absorbance observée devient plus faible également comparée à celle que l'on relèverait pour des trajets optiques de 1 ou 2 cm dans le cas d'expériences de radiolyse pulsée avec des électrons.

Pour ces raisons, seulement quelques équipes ont réussi à mener des expériences de radiolyse pulsée avec des ions lourds accélérés¹⁰. Les résolutions temporelles de ces expériences étaient principalement de l'ordre de la microseconde. La majorité de ces études portait sur l'électron hydraté. Le radical hydroxyle a très peu été étudié par la technique de radiolyse pulsée d'ailleurs aussi bien à TEL faible qu'à TEL élevé, et notamment sa réactivité à haute température. Jusqu'à maintenant, aucune expérience de radiolyse pulsée picoseconde portant sur la cinétique du radical HO• à haute température n'a été rapportée et la dépendance temporelle de G(HO•) n'a été déterminée que par des techniques de capture comme l'a publié Buxton en 2004. L'intérêt de ce travail est donc de compléter les données des expériences déjà réalisées.

II. Sources d'irradiation et montages associés

Des installations spécifiques ont été mises en place afin de mimer l'effet des rayonnements ionisants. Ces rayonnements sont susceptibles d'arracher des électrons à la matière qu'ils traversent. En effet, il suffit d'une énergie de 10 à 20 eV pour ioniser une molécule d'eau par exemple.

Plusieurs types de sources d'irradiation ont été utilisés. La source la plus utilisée est celle qui fournit des électrons de haute énergie. Les autres sources sont sous forme de rayonnement électromagnétique (synchrotrons) et de faisceaux d'ions (cyclotrons). Ainsi, les accélérateurs

linéaires d'électrons (LINAC) ainsi que les accélérateurs Van de Graaff sont souvent utilisés lors de la radiolyse pulsée comme source d'électrons de haute énergie.

Les accélérateurs de type Van de Graaff (faisceau continu) et les cyclotrons (faisceau pulsé) permettent de fournir des faisceaux d'ions lourds. Le choix de l'énergie de l'ion est crucial. Cette énergie a bien plus d'importance que celle choisie dans le cas des particules de faible TEL comme il l'a été mentionné dans le chapitre I.

A. Expériences à faible TEL

1. Accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR

- *Description et caractéristiques*

Cet accélérateur fait partie de la catégorie des accélérateurs de haute énergie (accélérateurs générant des électrons d'une énergie de 5 à 10 MeV). Ce type d'accélérateur linéaire comprend généralement un modulateur, un générateur radiofréquence (klystron ou magnétron) qui fournit l'énergie aux électrons, un canon à électrons, une section accélératrice incluant un guide d'onde, un système de balayage du faisceau et un système de contrôle. Les électrons sont émis par une cathode et sont accélérés dans le vide le long d'un guide d'onde par un champ électromagnétique. Ils sont éjectés dans l'air en traversant une fenêtre constituée d'une feuille de métal très fine (titane ou aluminium).

Le LINAC ALIENOR (Accélérateur LInéaire d'Electrons NanOseconde pour les études de Radiolyse) situé au Laboratoire de Radiolyse à Saclay délivre des impulsions d'électrons de durée de 10 nanosecondes. Il peut fonctionner jusqu'à une fréquence de 100 Hz et une charge de 50 nC par impulsion. L'énergie de 10 MeV des électrons permet d'éviter l'activation des matériaux mais reste suffisante pour pénétrer des cellules d'irradiation épaisses contenant l'échantillon à analyser et assurer un dépôt homogène dans le milieu expérimental. Associé à une lampe à arc au Xénon de 450 W, cet accélérateur permet de réaliser des mesures spectroscopiques résolues en temps en absorption (voire en émission) dans le domaine spectral UV-visible avec un excellent rapport signal / bruit.

Tableau III-1 : Quelques caractéristiques physiques du faisceau du LINAC ALIENOR

Energie	Réglable de 8 à 10 MeV
Dispersion en énergie	$< \pm 15\%$
Fréquence RF	2856 MHz

Courant moyen, puissance moyenne	5 μ A, 50W
Reproductibilité pulse à pulse	< 3% sur l'heure
Régimes de fonctionnement	Charge, courant, répétition max
3 ns	10 nC, 3 A, 100 Hz
10 ns	50 nC, 5 A, 100 Hz
100 ns	100 nC, 1 A, 50 Hz
200-300 ns	200 nC
1 μ s	200 nC, 200 mA, 25 Hz
5 μ s	1000 nC, 200 mA, 5 Hz

- *Montage associé de radiolyse pulsée à haute température*

Des expériences de radiolyse pulsée à haute température ont été réalisées sur l'accélérateur ALIENOR. Elles visaient à étudier la formation et la disparition de l'espèce $\text{Br}_2^{\cdot-}$. Le montage doit permettre de suivre en temps réel et à l'échelle de la nanoseconde cette espèce transitoire sous une irradiation pulsée dans des conditions extrêmes de température (jusqu'à 400°C) et de pression (jusqu'à 50 MPa). Le montage que nous décrivons ci-après a été utilisé dans d'autres expériences, notamment ne faisant intervenir que la pression¹¹. Deux autres systèmes sont utilisés à l'Université de Notre Dame (USA, Illinois) par Dave Bartels¹² et par l'équipe de Pr Katsumura¹³ à l'Université de Tokyo, site de Tokai. Le système à circulation est similaire ; seules des options différentes ont été prises pour les matériaux et l'étanchéité de la cellule optique.

*Contrôle de la pression et de la température

- La cellule d'irradiation

La cellule optique¹¹ est constituée d'inconel 718 (superalliage à base de nickel et renforcé par du niobium). Ce matériau a une excellente tenue mécanique et résiste à la corrosion. Son coefficient de dilatation en température est de plus très faible. L'intérieur de la cellule est un cylindre encadré de deux fenêtres en saphir qui laisse passer un faisceau de lumière d'analyse et permet ainsi des mesures d'absorbance. Le saphir présente une durabilité correcte, une bonne résistance à la température et une large fenêtre de transmission optique (250-3000 nm). La cellule possède un volume interne de 1,27 cm³ et un diamètre interne de 6 mm. Elle est certifiée pour des températures allant jusqu'à 500°C et des pressions allant jusqu'à 100 MPa. Comme le montre le Schéma III-1, l'étanchéité des fenêtres de saphir est réalisée par des

joints de type Bridgman constitués de joint en 3 matériaux différents (graphite, argent, nimonic), de dilatations différentes valable pour l'ensemble du domaine de température : 20-500°C.

Le port d'entrée des électrons de 10 MeV a été conçu de façon originale pour obtenir une surface d'irradiation homogène à partir d'un faisceau d'électrons de section rectangulaire $h = 4 \text{ mm}$, $l = 20 \text{ mm}$. 4 petits trous de 4 mm de diamètre et de 5 mm de profondeur ont ainsi le rôle de maintenir la résistance de la cellule même à haute pression et haute température, et de ne pas trop absorber le flux d'électrons pour qu'il irradie sur toute la profondeur de l'échantillon.

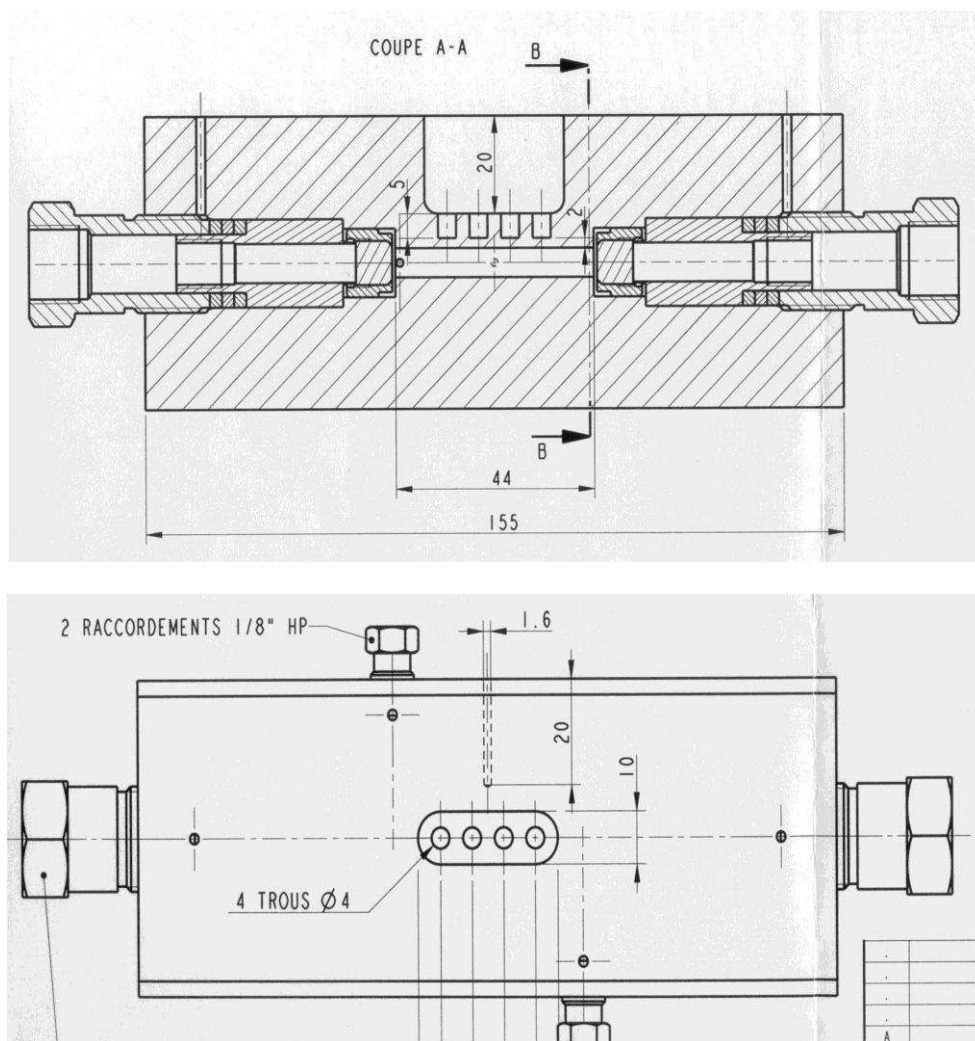
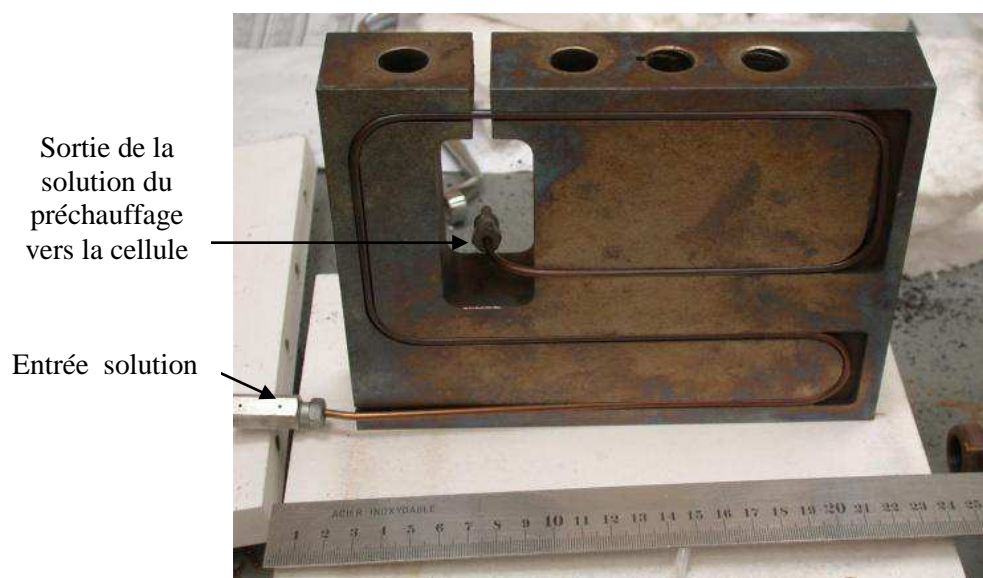


Schéma III-1 : Cellule haute température / haute pression (Top Industrie).

- Préchauffage

Comme on peut le voir sur la Photographie III-1, le parcours qu'emprunte la solution dans le circuit avant son entrée dans la cellule d'irradiation permet un bon contact et une mise en température efficace de la solution.



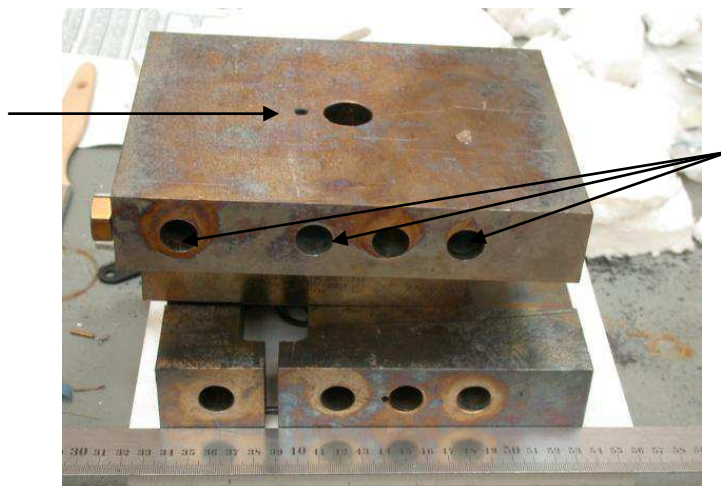
Photographie III-1 : Circuit de préchauffage de la solution.

- Chauffage de la cellule

La cellule d'irradiation se situe au sein de deux blocs de cuivre recouverts de nickel et percés de huit logements pour les cartouches chauffantes dont le rôle est de maintenir le liquide à la température demandée (Photographie III-2). Ces cartouches sont constituées de poudre de ferrite enrobée d'une couche en inox.

Un thermocouple de type K est introduit au plus près de la cellule afin d'en mesurer la température. Une sonde de platine située au niveau des cartouches chauffantes permet de réguler la température à mieux que $0,1^{\circ}\text{C}$. Ce système est isolé par de la laine de roche et une céramique réfractaire.

Emplacement
thermocouple



Emplacements
des cartouches
chauffantes

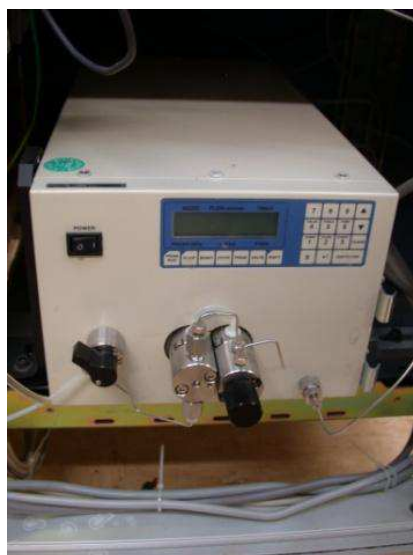
Photographie III-2 : Plaques de chauffage de la cellule.

- Refroidissement de la solution

En sortie de cellule, la solution passant dans un serpentin est refroidie à l'air par un ventilateur. En sortie du dispositif, la solution est proche de la température ambiante.

- Circulation de la solution : débit et pression

Pour renouveler l'échantillon à chaque tir d'électrons, la solution d'intérêt est mise en circulation par une pompe HPLC (Jasco PU-2080) dont le débit peut varier entre 0 et 10 mL·min⁻¹. L'amorçage de la pompe se fait manuellement à l'aide d'un dispositif à seringue.



Photographie III-3 : Pompe HPLC Jasco PU-2080 utilisée dans le montage haute température / haute pression.

Des tubes de diamètre 1/16 de pouce résistants à des pressions de 50 MPa relient la cellule à la pompe HPLC. Le choix du débit est lié au taux de répétition des impulsions d'électrons. En effet, lors d'une irradiation, des produits stables de la radiolyse de l'eau (tels que l'hydrogène

moléculaire ou le peroxyde d'hydrogène) sont formés et peuvent donc s'accumuler à l'intérieur de la cellule d'irradiation. Cette accumulation de produits stables peut être considérée comme une « pollution » de la solution à irradier. Les propriétés optiques de la solution seraient modifiées. C'est pour cela que nous avons travaillé à un taux de répétition de 1 Hz, ce qui autorise des débits de quelques $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Une vanne pilotée et motorisée avec un moteur de type « brushless » (Photographie III-4) située en sortie du circuit, permet d'ajuster la pression entre 1 et 50 MPa en faisant varier la consigne de débit.



Photographie III-4 : Vanne pilotée à moteur « brushless ».

*Pilotage à distance

Lorsque la cellule se trouve irradiée par les électrons issus de l'accélérateur, les régulations de température et de pression sont programmées à distance par un logiciel écrit en langage LabVIEW. La face avant du logiciel est présentée sur la Figure III-1.

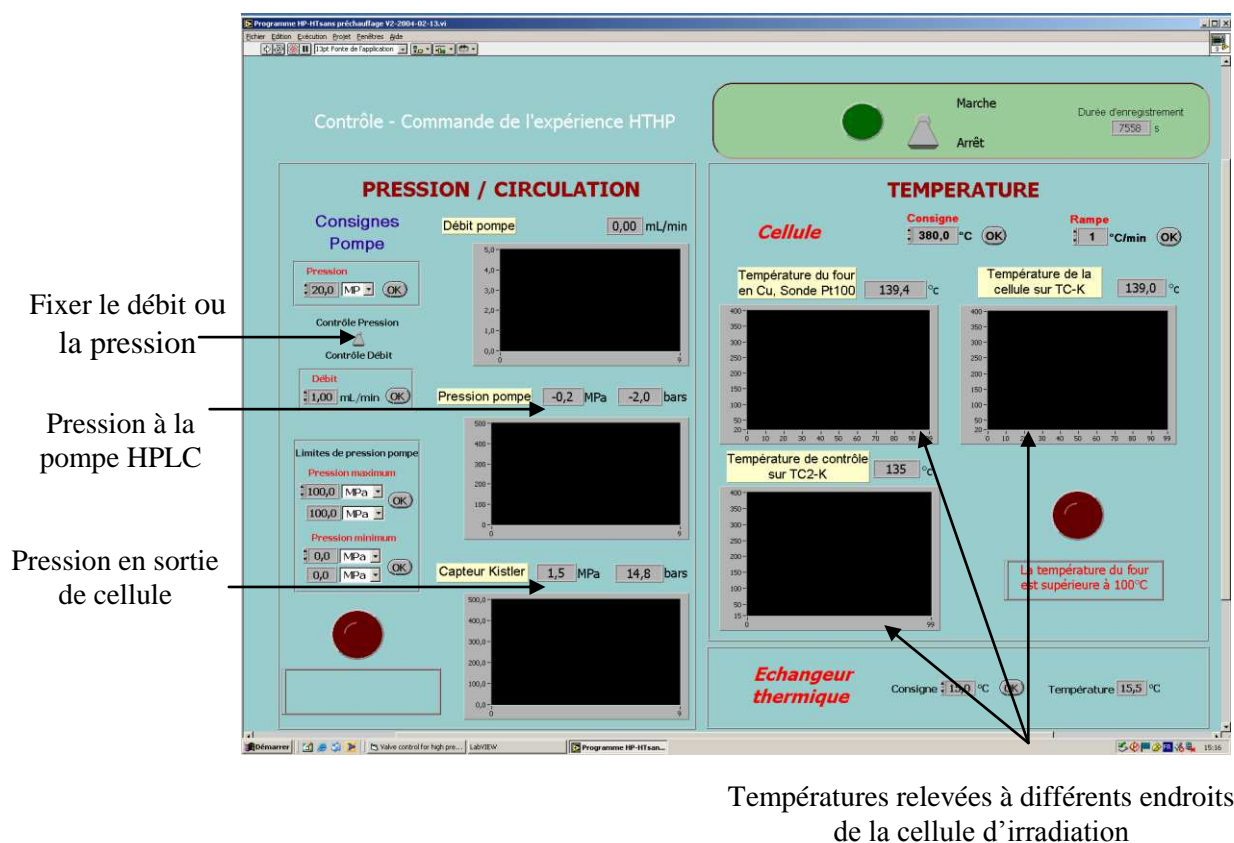


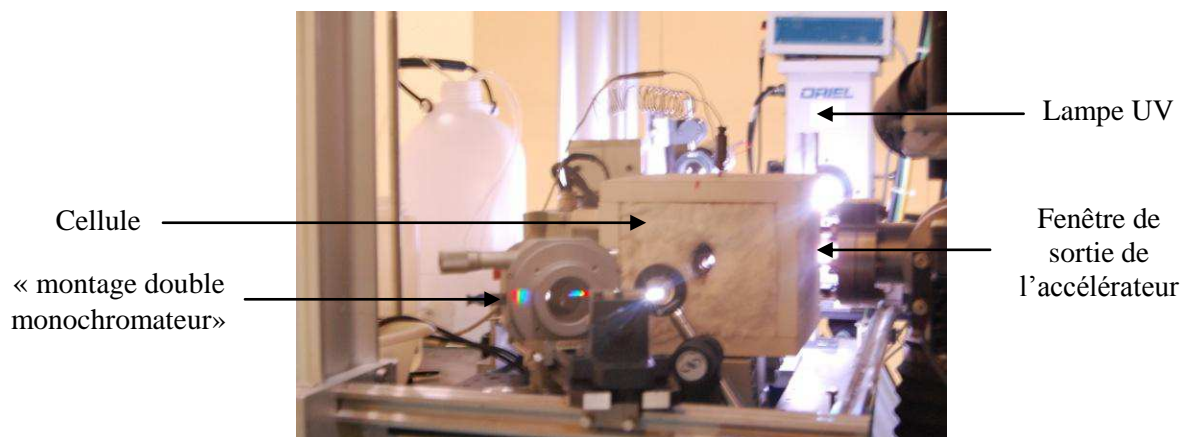
Figure III-1 : Interface graphique du logiciel de commande de la pression, du débit et de la température (LabView).

Dans un premier temps, des expériences hors faisceau ont été réalisées. Il s'agissait de regarder l'évolution du spectre d'absorption de l'ion bromure avec la température.

La lumière d'analyse est fournie par une lampe à arc au Xénon d'une puissance de 450 W (Oriel) ayant un large spectre d'émission allant de l'UV au proche-IR. Le faisceau lumineux est collimaté grâce à une lentille de focalisation en entrée de cellule et pénètre ensuite dans la cellule d'irradiation. En entrée de cellule, nous avons placé un filtre Schott UG 11 (coupe l'UV jusqu'à 250 nm et le visible à partir de 400 nm).

En sortie de cellule se trouve une seconde lentille qui permet la focalisation du faisceau lumineux transmis sur un réseau convexe. La lumière ainsi diffractée est focalisée sur une fente réglable en largeur et en position horizontale ce qui permet de sélectionner une plage de longueur d'onde. La lumière est finalement focalisée sur une fibre optique UV de 400 μm de cœur et de 15 m de long. Ce système permet de sélectionner une gamme très restreinte de longueur d'onde. Cela remplace donc ce que l'on peut obtenir avec un double monochromateur. La fibre optique amène alors la lumière sur l'entrée d'un spectrophotomètre fibré à barrette CCD (Avantès USB2000). L'intensité est relevée entre 240 et 300 nm. Ce

spectrophotomètre est connecté à un ordinateur par une prise USB et est piloté par le logiciel Avasoft.



Photographie III-5 : Photographie du montage de radiolyse pulsée placé devant l'accélérateur ALIENOR. Le dispositif « double monochromateur » est installé au premier plan.

En présence d'électrons accélérés provenant d'accélérateur ALIENOR, le montage est très similaire à celui réalisé hors faisceau. Le montage vise à observer le spectre et la cinétique de disparition de $\text{Br}_2^{\bullet-}$. Le montage « double monochromateur » n'est cependant plus nécessaire.

Pour obtenir le spectre à un temps donné après l'impulsion d'électrons, nous avons utilisé une lampe flash (1J/flash, Hamamatsu) dont la durée du flash est de 2 μs et un taux de répétition maximum de 10 Hz ; la détection synchrone est faite avec le même spectromètre Avantès USB2000, cette fois ci déclenché via un retard électronique (Quantum 9500).

Pour obtenir la cinétique à une longueur d'onde donnée ($\text{Br}_2^{\bullet-}$: 357 nm), la lumière transmise (celle issue de la lampe continue à arc Xénon) est envoyée par fibre optique au monochromateur TRIAX320 (Jobin Yvon). En sortie, un photomultiplicateur R928 (Hamamatsu) sur une résistance de charge de 50 ou 1000 Ohm, convertit la variation de l'intensité lumineuse en variation de tension à l'entrée d'un oscilloscope rapide (TDS7104 Tektronix). L'oscilloscope est synchronisé avec les impulsions d'ALIENOR.

2. Accélérateur linéaire d'électrons ELYSE

Pour comprendre les processus élémentaires aux temps courts, c'est-à-dire à l'échelle de temps picoseconde, nous avons conduit des expériences avec l'accélérateur d'électrons ELYSE situé sur le campus de l'Université Paris 11 à Orsay.

- *Description et caractéristiques*

ELYSE (Electron LYSE, du grec λυσειν = couper) est un accélérateur photodéclenché par un laser, dédié à la radiolyse pulsée picoseconde délivrant des impulsions d'électrons d'une durée comprise entre 5 et 15 ps pour une charge variant de 1 à 10 nC¹⁴. Le faisceau d'électrons est monocinétique avec une énergie ajustable de 4 à 9 MeV. Son taux de répétition peut être choisi dans l'intervalle 0,1 - 25 Hz. Les photoélectrons sont produits par une photocathode en tellure de césium Cs₂Te soumise à une impulsion laser sub-picoseconde. Les électrons sont ensuite accélérés dans une section accélératrice recevant de l'énergie sous la forme d'une onde électromagnétique de fréquence 3 GHz. Le paquet d'électrons accélérés est ensuite acheminé par une ligne de transport (incluant des instrumentations de diagnostic comme des caméras et de contrôle comme les aimants de focalisation) jusqu'à l'aire expérimentale. Son bon fonctionnement repose donc sur la synchronisation entre le laser et l'accélérateur¹⁵.

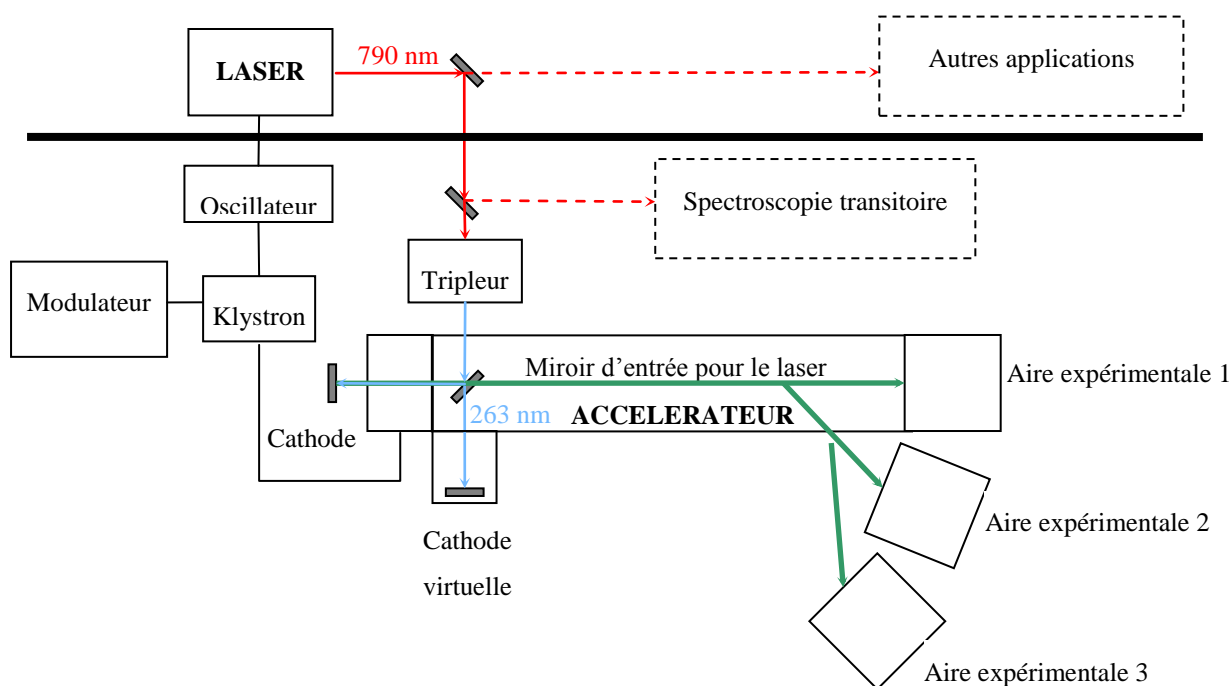


Schéma III-2 : Principe de l'accélérateur d'électrons ELYSE du Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay.

Le montage haute température a été installé sur ELYSE au niveau de l'aire expérimentale 1.

- *Montage associé*

Le couplage entre un dispositif d'absorption transitoire et l'accélérateur ELYSE a permis de réaliser des expériences de radiolyse pulsée à l'échelle picoseconde et à haute température. Il a permis d'observer la réactivité de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ lors de l'irradiation de solutions aqueuses faiblement concentrées en acide bromhydrique (entre 6 et 50 mM).

*Dispositif pompe-sonde

Le dispositif pompe-sonde implanté sur ELYSE associe l'impulsion laser femtoseconde « sonde » et l'impulsion d'électrons picoseconde « pompe ». Ces deux impulsions sont synchronisées. Un retard optique motorisé est introduit pour décrire la cinétique pas à pas. Il est disposé dans le but d'ajuster le délai entre l'impulsion sonde laser et l'impulsion des électrons sachant qu'un retard optique d'un mètre correspond à 3,3 nanosecondes. Dans le cadre de ce travail, la configuration expérimentale est de type pompe-sonde non-colinéaire, ce qui, compte tenu des épaisseurs de matériaux traversés par les électrons et par les photons, ne change pratiquement pas la résolution temporelle de l'expérience. C'est ce qui a été observé expérimentalement et le lecteur pourra s'en rendre compte dans les résultats montrés dans le chapitre suivant. Pour observer les cinétiques liées au mécanisme d'oxydation radiolytique de Br^- , il est nécessaire de disposer d'un continuum de lumière blanche allant de 340 nm au proche IR.

La réalisation du dispositif est très bien expliquée et détaillée dans la thèse d'Elodie Atinault¹⁶. Cependant des modifications ont été apportées afin d'élargir le spectre du faisceau sonde et pour avoir un faisceau de référence passant dans l'échantillon de manière à obtenir un signal stable même en cas de fluctuation de densité de la solution¹⁷.

Le dispositif est schématisé dans le Schéma III-3. Une partie du faisceau laser 790 nm est prélevée par une lame séparatrice 70/30 (BS_1) située avant le tripleur (THG) afin de créer une impulsion laser « sonde » synchronisée sur l'impulsion des électrons. La longueur d'onde fondamentale du laser de cette impulsion est ensuite convertie en un continuum avec une bande spectrale large comprise entre 340 et 750 nm. Le supercontinuum est généré en focalisant une petite partie de l'énergie de l'impulsion laser à 790 nm dans une lame de fluorine (CaF_2) de 3 mm d'épaisseur. La sonde est ensuite divisée en référence et sonde avec des polarisations définies par des polariseurs. De nouveaux « mélangés », les deux faisceaux traversent la cellule haute température. Ils sont alors séparés par des analyseurs qui transfèrent l'intensité lumineuse aux fibres optiques. Les fibres optiques de 15 m de long acheminent le supercontinuum jusqu'au spectrophotomètre équipé d'une caméra CCD. Les spectres

« sonde » et « référence » sont recueillis simultanément sur le plan focal de la caméra. Les spectres sont transférés à un ordinateur où ils sont visualisés et traités (calcul d'absorbance) à l'aide d'un programme élaboré à partir du langage LabView.

Il est alors possible de sélectionner la longueur d'onde d'intérêt dans l'ensemble des spectres. Pour notre étude nous nous sommes intéressés à la formation de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ et de l'électron hydraté. Les longueurs d'onde sélectionnées sont donc respectivement 357 et 720 nm.

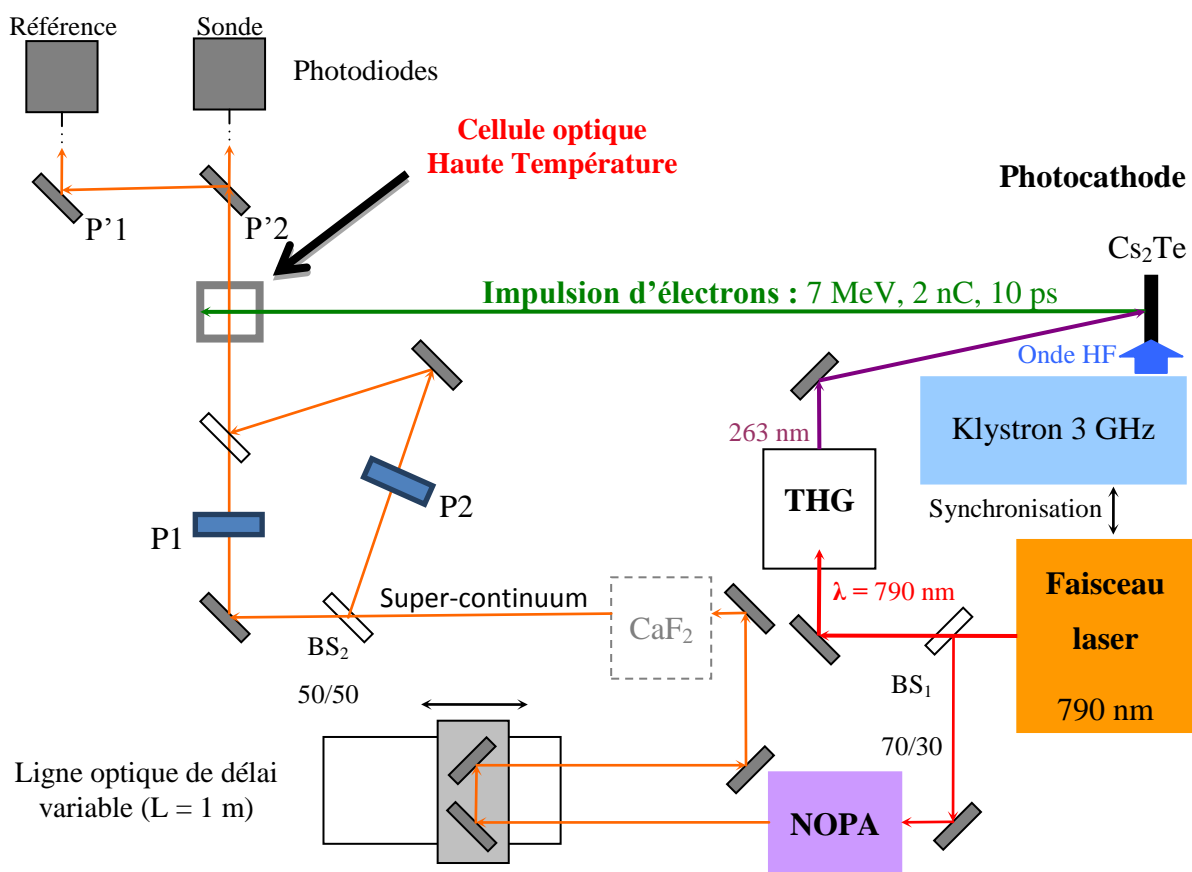


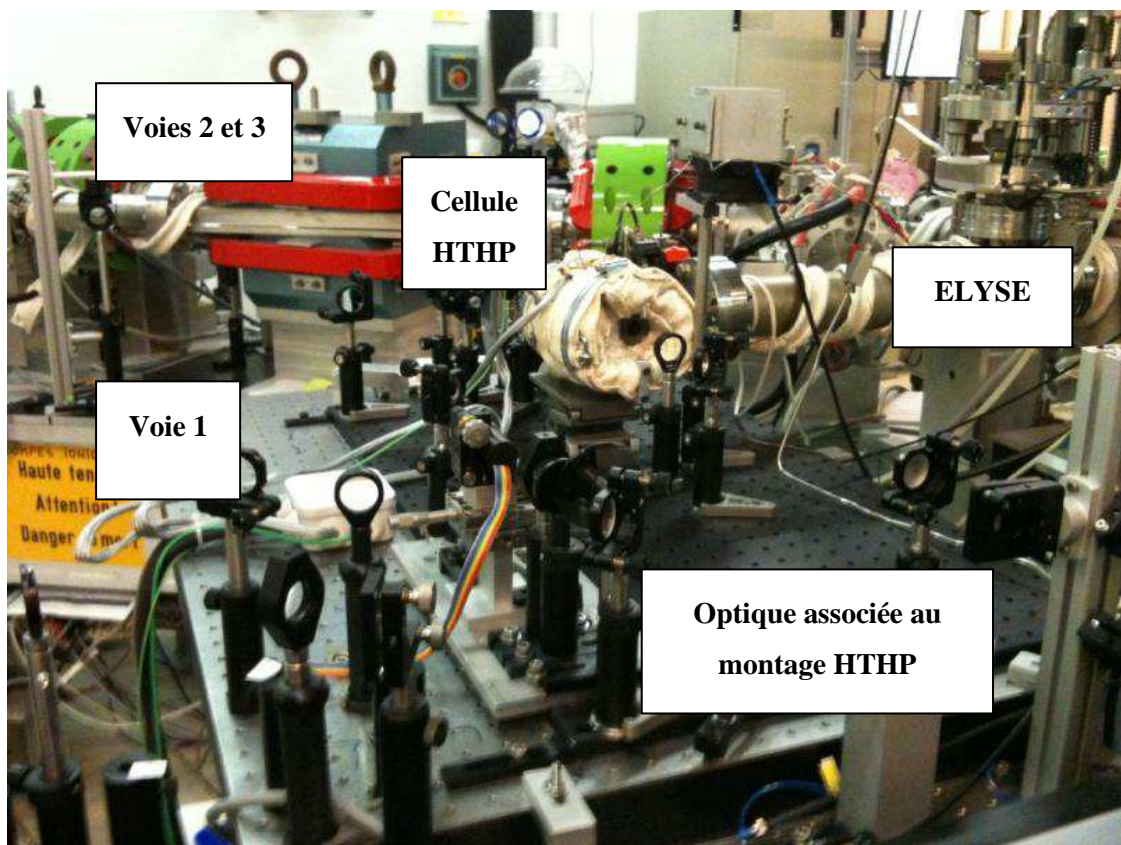
Schéma III- 3 : Dispositif pompe sonde implanté sur l'accélérateur d'électrons ELYSE. Les polariseurs P1 et P2 ainsi que les analyseurs P'1 et P'2 permettent de définir une référence peu éloignée en temps de l'impulsion laser sonde. On amoindrit ainsi les fluctuations de la solution (variations de densité dues soit à la circulation de l'échantillon ou aux fluctuations inhérentes à l'approche du point critique).

*Intégration de la cellule haute température dans le montage optique et d'irradiation avec l'accélérateur ELYSE

Comme le montre la photographie III-6, la cellule optique HTHP s'intègre parfaitement au montage optique. Malgré le calorifugeage qui accroît notablement les dimensions de

l'autoclave, la cellule reste proche de la fenêtre de sortie des électrons de l'accélérateur ELYSE : 5 cm.

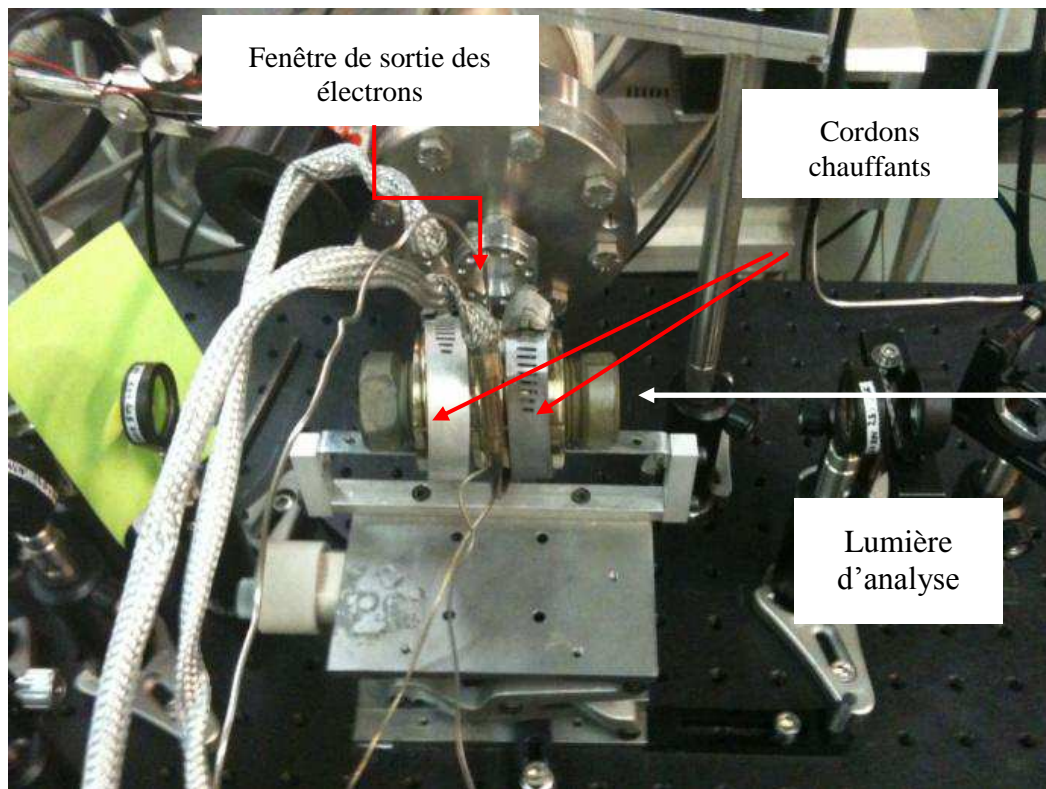
Même si cela reste délicat, les manutentions dues à l'installation/désinstallation et à la maintenance (remplacement de joints, de saphirs...) peuvent se faire en retrouvant rapidement le signal.



Photographie III-6 : Montage optique vu de côté et cellule HTHP dans son calorifugeage placée devant la fenêtre de sortie de l'accélérateur ELYSE

L'instrumentation de contrôle de la température, de la pression et de la circulation de la solution est située à quelques mètres de la cellule pour ne pas encombrer le montage optique nécessitant de nombreux réglages. L'ensemble est piloté depuis un ordinateur situé dans la salle d'acquisition, à une quinzaine de mètres de là. La communication entre l'ordinateur et l'instrumentation se fait par réseau local ethernet fibré.

La photographie III-7 montre la cellule HTHP sans son calorifugeage, équipée des 2 cordons chauffants et à proximité de la fenêtre de sortie de l'accélérateur ELYSE.



Photographie III-7 : En sortie d'accélérateur, la cellule HTHP est entourée de ses deux cordons chauffants. Le calorifugeage était retiré pour la prise de photo. On distingue la perpendicularité des axes optiques et d'irradiation : le montage n'est pas colinéaire.

- *La cellule Haute Température et Haute Pression (HTHP)*

La cellule optique qui va être présentée maintenant est un autoclave « ouvert » permettant la circulation d'une solution aqueuse sous des pressions maximales de 50 MPa. A la différence de celle utilisée avec l'accélérateur d'électrons ALIENOR, elle peut être utilisée pour obtenir de meilleures résolutions temporelles ou pour être irradiée avec des ions lourds énergétiques. Les problématiques sont en effet liées à l'épaisseur des matériaux traversés par le rayonnement : d'une part, la dispersion des particules ionisantes augmente avec l'épaisseur traversée et la résolution temporelle des expériences pompe-sonde s'écroule, d'autre part, les ions étant peu pénétrants, ils ne traversent pas des matériaux trop épais.

La cellule que nous allons décrire a donc pour principale caractéristique des dimensions réduites de la cellule autoclave ayant servi avec les électrons de ALIENOR.

- Vue d'ensemble

L'autoclave a été dessiné conjointement avec la société HP Systems. Le cahier des charges contenait principalement les limites en pression (50 MPa) et température (450°C) et le

dimensionnement du volume interne (chambre d'irradiation) et de la fenêtre d'entrée des particules ionisantes. Une vue tridimensionnelle est présentée dans la figure III-4.

- Principaux constituants

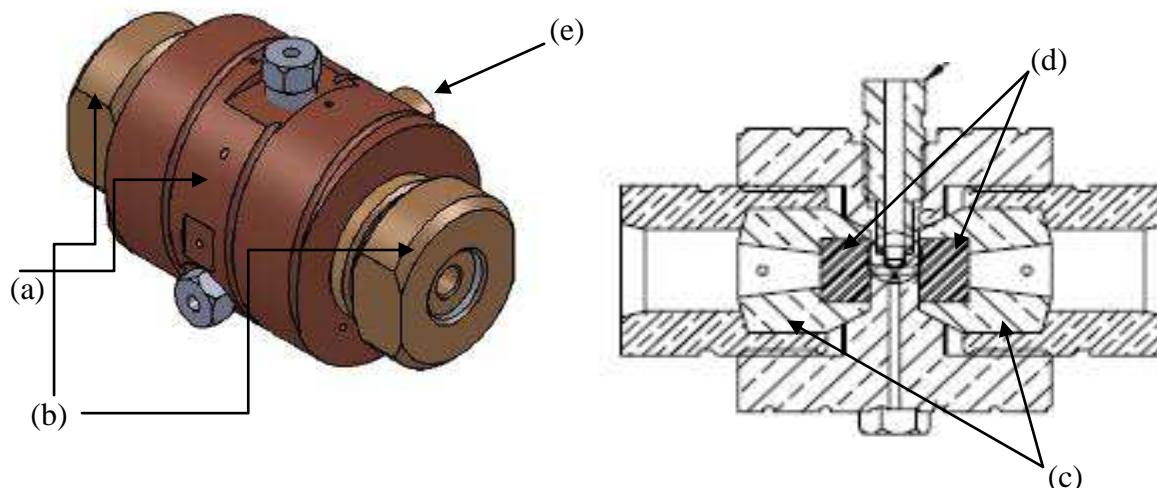



Figure III-4 : Vue globale de la cellule HTHP réalisée par la société HP Systems. Les points de détails sont rassemblés dans le Tableau III-2.

Le matériau de base de cet autoclave optique est l'Inconel 718 retenu pour ses bonnes tenues à la pression, à la corrosion et pour sa faible dilatation à la température. Elle est certifiée pour des températures allant jusqu'à 450°C et des pressions allant jusqu'à 50 MPa.

Les différents composants en contact avec le fluide sont tous en Inconel 718 afin d'éviter tout risque de corrosion prématuré, excepté les saphirs et les joints en or qui assistent l'étanchéité plan sur plan des saphirs sur les supports en Inconel.

Tableau III-2 : Principaux constituants de la cellule HTHP.

Légende	Composants	Caractéristiques
(a)	Corps cylindrique	Diam. externe/interne : 50/1,5 mm Longueur : 51 mm Volume utile : 15 mm ³
(b)	Ecrous de serrage	Accueillent les supports de saphir
(c)	Supports de saphir	Encastrés dans l'écrou de serrage. Faces intérieures et cône d'étanchéité polis gris optique.
(d)	Fenêtres en saphir	De part et d'autre de la chambre d'irradiation où circule la solution. Laissent passer la lumière d'analyse. Qualité UV. Axes optiques parallèles à la direction d'observation. Spécialement polis et trempés pour applications HP.

(e)	Fenêtre d'entrée des particules		Diam. d'entrée : 2 mm Epaisseur de la fenêtre d'entrée : 0,45 mm (atténuation du faisceau d'ions lourds limitée).
-----	---------------------------------	---	---

Afin de maintenir l'étanchéité de la cellule, plusieurs systèmes d'étanchéité ont été développés.

Tableau III-3 : Les différents systèmes d'étanchéité.

Contact entre :	Etanchéité
support de saphir et corps de cellule	Obtenue par contact métal/métal (contact au niveau des faces coniques).
support de saphir et saphir	Obtenue par le polissage gris optique de la face du support en contact avec le saphir. Afin de faire face aux éventuelles déformations dues aux conditions de T et P nuisant à l'étanchéité après nettoyage ou remplacement du support, un joint plat en or très fin est placé entre le saphir et son support.
fenêtre d'entrée des ions et corps de cellule	Obtenue par contact métal/métal entre le hublot et le corps de la cellule associée à une étanchéité spécifique assurée par l'écrasement d'un joint métallique en cuivre.

Les températures atteintes lors des expériences montrent la nécessité d'isoler thermiquement la cellule d'irradiation afin de réduire les déperditions énergétiques et de protéger l'expérimentateur de graves brûlures. C'est le rôle du calorifugeage mis en place autour de la cellule HTHP. Elle est dans un premier temps entourée de laine de verre. Ensuite un matelas isolant (tissu interne : silice) vient épouser la forme cylindrique de la cellule afin de l'enrouler parfaitement et limiter les pertes thermiques. Des sangles permettent d'améliorer le contact entre le matelas isolant et la surface métallique de la cellule. Quand la température de la cellule atteint la valeur maximale d'utilisation (450°C), la température ressentie au contact du tissu externe du matelas isolant n'excède pas 50°C.

*Contrôle de la température et de la pression

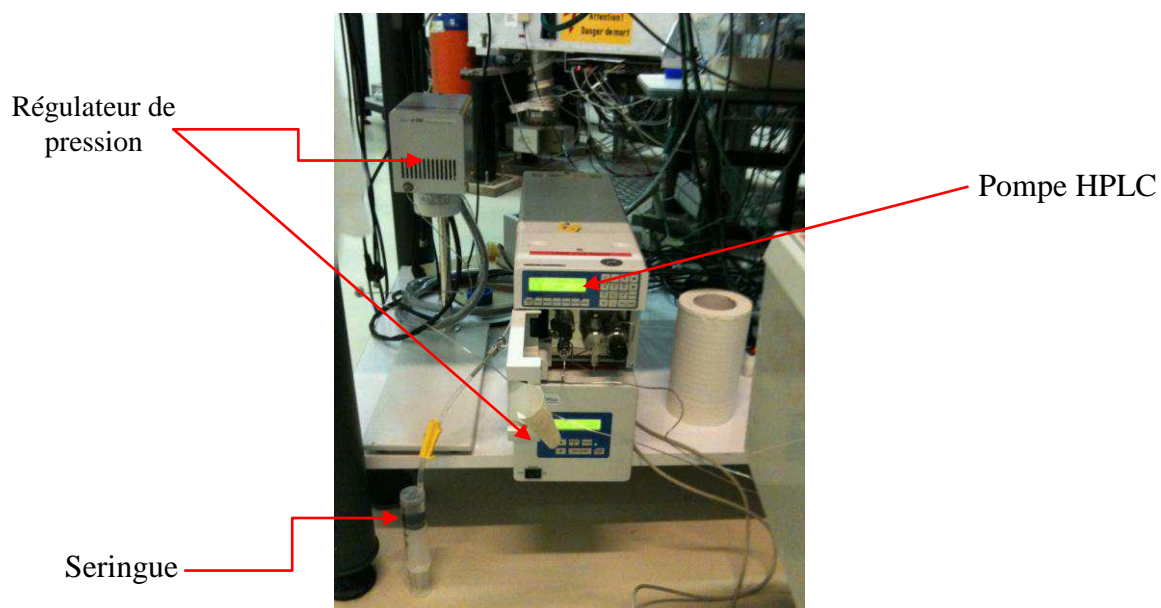
La mise en température et sa régulation sont essentielles et nécessitent plusieurs composants. La mise en température est rendue possible par l'utilisation de résistances chauffantes formables à froid linéaires (RCF) de petite section rectangulaire ($4,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$) permettant une puissance élevée (215 W) dans un volume restreint. Elles ont été formées et adaptées spécifiquement à la cellule. Un collier de serrage permet de maintenir la RCF et d'améliorer le contact entre la résistance et la cellule. La régulation de la température se fait grâce à la mesure de la température par un thermocouple J déjà présent dans la RCF. Il y a deux colliers

RCF, donc deux régulations indépendantes. La température de l'intérieur de la cellule est mesurée par un thermocouple K inséré dans un orifice approchant aussi près que possible de la chambre d'interaction rayonnement-matière. Les régulateurs de température (Photographie III-8) sont de marque Watlow serie 980. Ils sont actionnables en local comme à distance par l'intermédiaire du programme de contrôle.



Photographie III-8 : Boîtier de régulation de température. L'affichage rouge correspond à la température relevée au niveau des thermocouples J situés dans les résistances chauffantes.

La mise sous pression du montage est réalisée grâce à la circulation de la solution et à la régulation de la pression. La circulation de la solution est faite avec une pompe HPLC de type JASCO. Le contrôle de la pression se fait grâce à un régulateur de pression programmable (modèle BP-2080, JASCO). Ces éléments sont montrés dans la Photographie III-9.



Photographie III-9 : Composants permettant la circulation de la solution et la mise sous pression.

*Pilotage à distance

Le programme de pilotage à distance a été élaboré sous l'interface Visual Basic. Il remplit plusieurs fonctions : contrôle du débit, de la pression et de la température, affichage, enregistrement.



Figure III-5 : Capture d'écran de l'interface du logiciel de commande de la cellule HTHP écrit en Visual basic.

3. Synchrotron ESRF

- *Description et caractéristiques*

L'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), situé à Grenoble, est un exemple remarquable de coopération scientifique européenne. Une vingtaine de pays participent au financement et au fonctionnement de cette source de rayons X, l'une des plus intenses au monde. La lumière synchrotron extrêmement brillante de l'ESRF ouvre des possibilités dans l'irradiation des matériaux afin d'analyser les échantillons par des techniques de diffraction, de diffusion ou de spectroscopie de rayons X.

Les électrons sont émis par un canon à électrons et sont tout d'abord accélérés par un accélérateur linéaire (type LINAC) et ensuite transmis dans un accélérateur circulaire (booster) où ils sont accélérés jusqu'à ce qu'ils atteignent une très grande énergie cinétique (plusieurs GeV). Ces électrons de haute énergie sont ensuite injectés dans un anneau de stockage circulaire où ils circulent dans un environnement sous vide. Au cours de leur parcours à l'intérieur de l'anneau, ces électrons perdent progressivement leur énergie à la suite de déviations qu'ils subissent. Ces déviations peuvent être décrites comme des interactions qui se font avec différents composés magnétiques. Parmi eux, on peut citer les aimants de courbure qui permettent de dévier la trajectoire de l'électron de plusieurs degrés. Cette déviation entraîne une émission tangentielle de rayons X. Les rayons X émis par les électrons sont dirigés vers des lignes de lumière tangentes à l'anneau de stockage. La figure III-5 résume le principe du synchrotron ESRF. Chacune de ces lignes de lumière est dédiée à une technique spécifique de spectroscopie ou à un type spécifique de recherche. Nos expériences sur le synchrotron ESRF ont été menées sur la ligne de lumière BM 30. L'abréviation « BM » signifie « Bending Magnet » et indique que cette ligne de lumière coïncide avec la présence d'un aimant de courbure à l'intérieur de l'anneau de stockage. Cette ligne de lumière est également appelée FAME (**F**rench **A**bsorption spectroscopy beamline in **M**aterial and **E**nvironmental science)¹⁸.

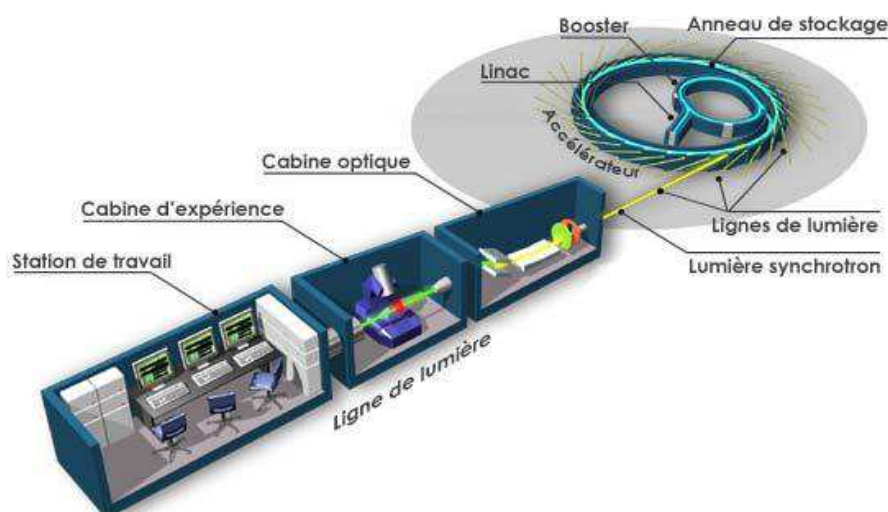


Figure III-6 : Principe de fonctionnement du synchrotron ESRF.

Le synchrotron ESRF est une source intense avec un large spectre d'émission de photons. Lors de nos expériences, il a été fait le choix d'utiliser le rayonnement synchrotron suivant un

certain mode de fonctionnement. Les caractéristiques principales de ce mode de fonctionnement sont décrites dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Mode de fonctionnement du synchrotron lors de nos expériences.

Energie du faisceau d'électrons	Mode de faisceau dans l'anneau	Nombre de paquets d'électrons dans l'anneau	Durée entre les « paquets » d'électrons	Durée du « paquet » d'électrons
6 GeV	pulsé	4	700 ns	45 ps

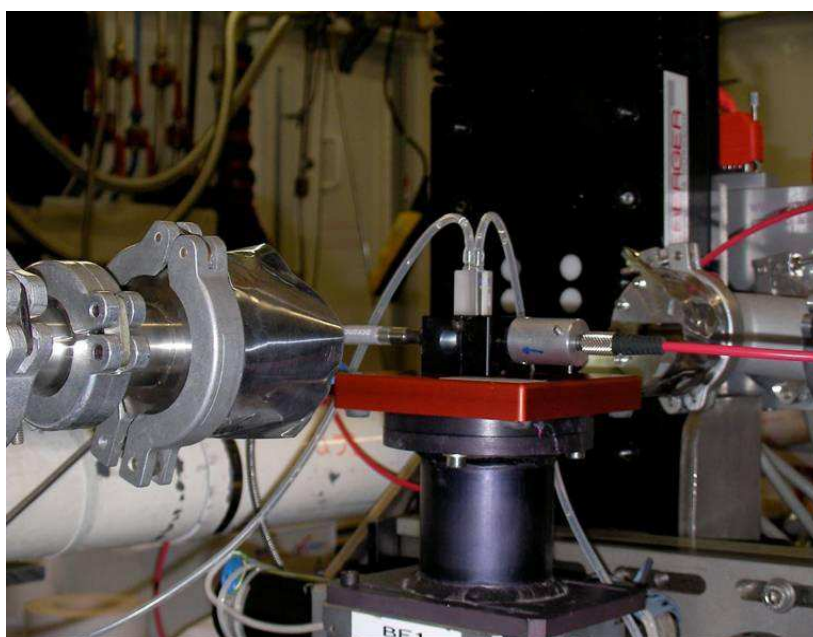
A l'intérieur de l'anneau de stockage du synchrotron, le mode de faisceau choisi est donc un mode pulsé. Un tel faisceau pourrait donc être considéré comme une source intéressante de rayonnement pour la radiolyse pulsée. Le faisceau obtenu en sortie de cabine optique est un rayonnement électromagnétique monochromatique intense avec une durée de plusieurs nanosecondes. En effet, un monochromateur sélectionne une énergie de l'ordre de la dizaine de keV avec une grande précision. A cette énergie, le TEL est de $0,3 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$. La section du faisceau est de $200 \times 300 \mu\text{m}^2$.

- *Expériences menées et montage associé*

Des expériences de radiolyse stationnaire ont été réalisées sur la ligne de lumière BM 30. Dans un premier temps, il s'agissait de mettre en place une dosimétrie chimique du faisceau de rayons X afin de connaître le débit de dose délivré à notre système. Ensuite, les premières expériences à température ambiante ont permis d'observer les effets directs et indirects du rayonnement synchrotron sur l'irradiation de solutions d'ions bromure et notamment sur la formation de l'ion tribromure Br_3^- . Enfin, des expériences à haute température et haute pression couplant radiolyse stationnaire et spectroscopie EXAFS (**Extended X-Ray Absorption Fine Structure**) ont été menées afin d'en connaître davantage sur l'environnement atomique autour de l'atome du brome et notamment sur la structure spatiale de l'espèce Br_3^- dans l'eau supercritique. Cependant ces études en température demandent une analyse fine des résultats qui n'a pas pu être réalisée jusqu'à son terme. Nous avons tenté d'exploiter cette caractérisation mais sans résultats probants à ce jour. Nous présentons tout de même les équipements qui ont été utilisés.

*Expériences à température ambiante

Un faisceau de rayons X d'une énergie comprise entre 13 keV et 18 keV traverse la cellule d'irradiation (Photographie III-10). Cette gamme d'énergie permet de travailler autour du seuil d'ionisation de la couche K de l'ion bromure ($E = 13,47$ keV). Des irradiations de courte durée (quelques dizaines de secondes) en conditions stationnaires sont réalisées et elles visent à analyser l'évolution temporelle du spectre d'absorption UV. Les spectres d'absorption sont enregistrés grâce un détecteur CCD couplé au montage par fibre optique (Avantès, AVS-SD 2000 avec le logiciel Avasoft 5.1) qui opère sans synchronisation : un spectre enregistré toutes les secondes. Un spectre de référence et un spectre sans lumière sont d'abord obtenus afin d'observer directement le spectre d'absorption en temps réel (spectre différentiel). La lumière d'analyse provient d'une lampe deutérium (source double de lumière : halogène et deutérium) et est utilisée pour acquérir des spectres dans le domaine UV (240-400 nm). Ce type de montage n'a pas été développé dans le passé par les laboratoires travaillant sur la radiolyse (à l'exception de quelques tentatives comme l'observation directe du spectre transitoire¹⁹).



Photographie III-10 : Montage en sortie de la ligne de lumière BM 30. La cellule d'irradiation à circulation est montée sur un socle rouge orientable et possédant 6 degrés de liberté : 3 en translation, 3 en rotation).

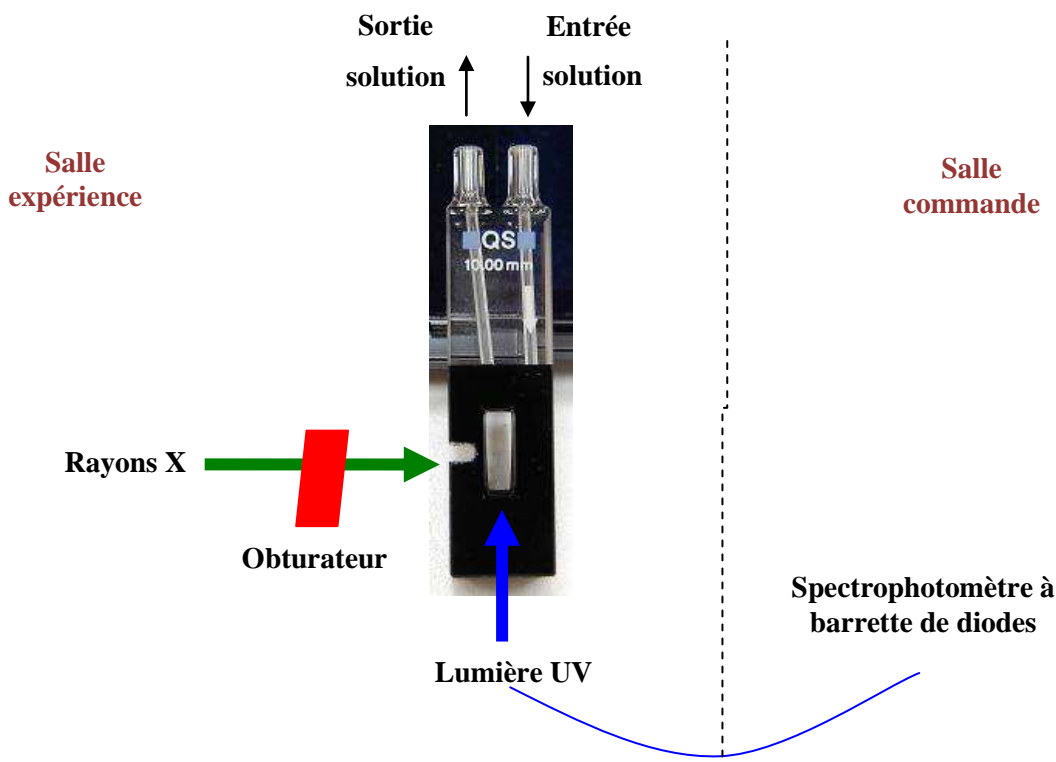


Figure III-7 : Schéma du circuit ouvert installé sur la ligne FAME du synchrotron ESRF. Pas d'agitation magnétique à l'intérieur de la cellule d'irradiation à circulation (Hellma ref. 176.000-QS) utilisée lors des irradiations avec des rayons X.

Le faisceau lumineux d'analyse (issu de la lampe UV) est perpendiculaire au faisceau de rayons X. La taille du faisceau de rayons X détermine le trajet optique. Dans ce cas, sa valeur est de 300 μm .

Afin de réaliser des expériences reproductibles, le faisceau X n'est pas coupé pendant les différents enregistrements de spectres d'absorption. Cela permet de stabiliser le faisceau. Un obturateur est disposé sur le parcours du faisceau X, juste avant qu'il atteigne la cellule d'irradiation. Il empêche l'irradiation de la solution à l'intérieur de la cellule tant que la solution d'étude circule dans le montage. Après l'arrêt de la circulation, l'obturateur est ouvert et le faisceau de rayons X peut atteindre la cellule et irradier son contenu. L'irradiation est immédiate et cela permet de conserver la même et courte durée de latence entre l'ouverture de l'obturateur et le début de l'irradiation de la solution.

La cellule d'irradiation est en quartz Suprasil et n'émet pas de fluorescence sous l'action du rayonnement X (cf Figure III-7). La pénétration des photons a été rendue possible en réduisant l'épaisseur de la fenêtre d'entrée en quartz ($e = 1 \text{ mm}$). La transmission des rayons

X est dans ce cas améliorée avec des valeurs allant de 10 à 45% dans la gamme d'énergie des photons X considérée (cf Figure III-8).

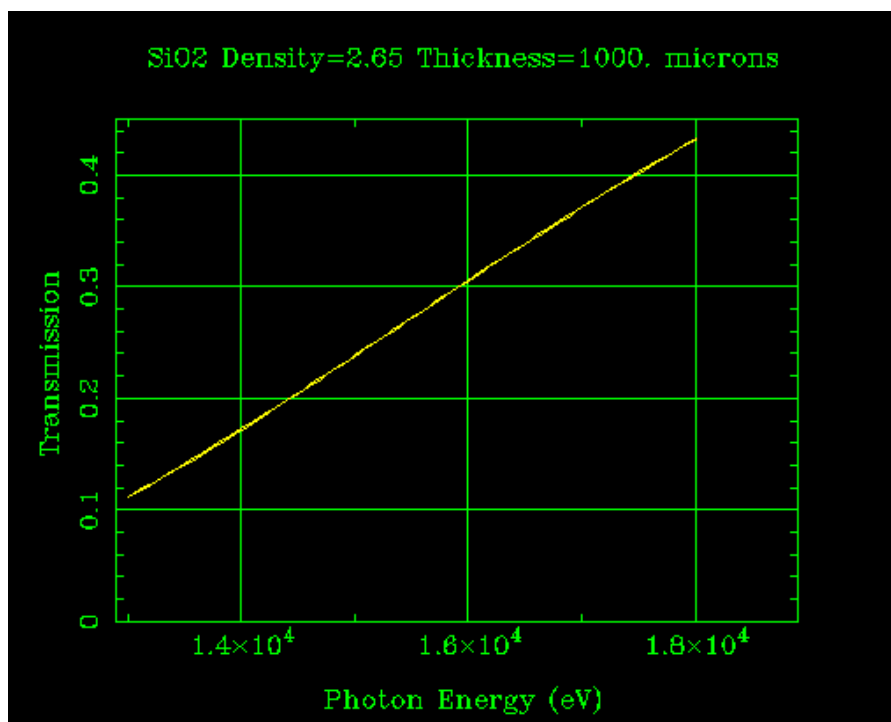


Figure III-8 : Transmission des rayons X d'énergie 13 à 18 keV, à travers 1 mm de quartz²⁰.

Les transmissions utiles et totales en fonction des configurations sont aussi collectées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Valeur de la transmission du faisceau X à travers la silice et l'eau.

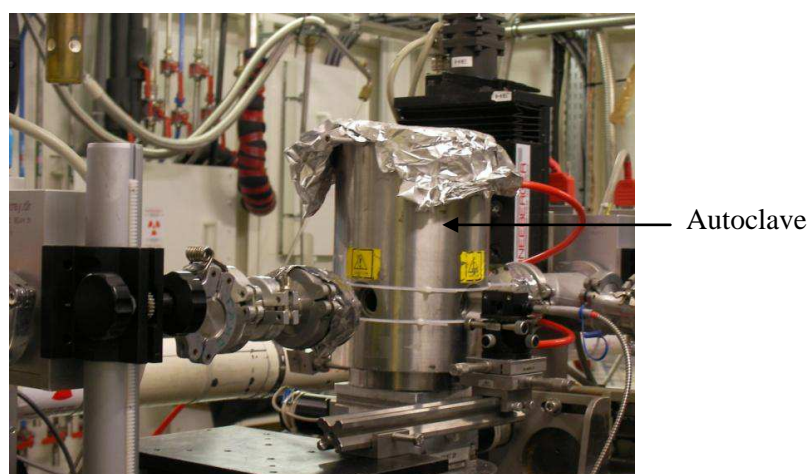
Couches traversées	Epaisseur (mm)	Transmission à 13 keV (%)	Transmission à 18 keV (%)
Quartz	1	12	43
eau	1	79	91
eau	5	30	63
Silice + eau	1 + 1	9	39
Silice + eau	1 + 5	3	27

La pénétration des rayons X possédant une énergie d'une dizaine de keV n'est pas très bonne dans le quartz du fait de la densité de ce matériau ($2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). C'est pour cela que l'épaisseur de la fenêtre d'entrée a été diminuée au maximum. D'après les valeurs du Tableau III-5, on peut considérer que le volume irradié à l'intérieur de la cellule se situe près de la fenêtre d'entrée des rayons X. C'est une donnée importante à connaître lorsque l'on souhaite sonder de façon colinéaire, faisceau X et lumière d'analyse parallèles. Dans certaines expériences menées sur cette ligne de lumière, nous avons utilisé le même type de cellule

optique mais contenant un barreau aimanté. L'agitation magnétique a donc été possible et le volume irradié a donc pu être homogénéisé dans tout le volume de la solution. Les réglages de colinéarité entre les faisceaux sont alors facilités.

*Expériences à haute température

Un dispositif d'autoclave a été développé au cours de la thèse de Denis Testemale²¹ pour s'adapter aux conditions de la ligne BM 30. Il est en outre possible de réaliser des spectres d'absorption X (XANES) avec ce dispositif (Photographie III-11).



Photographie III-11 : Autoclave en sortie de la ligne de lumière BM 30.

Un petit volume de solution ($< 1 \text{ cm}^3$) peut être soumis au rayonnement X. L'échantillon n'est pas renouvelé.



Photographie III-12 : Four interne de l'autoclave sur la ligne de faisceau BM30 de l'ESRF.

A l'intérieur du support de la cellule se trouve un système de chauffage qui vient s'enrouler autour de la cellule cylindrique (Photographie III-12).

La cellule d'irradiation est en saphir ou en graphite. Il s'agit d'un capillaire de quelques centimètres de longueur et dont le diamètre est de quelques millimètres. De part et d'autre de la cellule cylindrique sont disposés des pistons qui appliquent la pression générée par une pression d'hélium^{18b}.

B. Sources de rayonnement à TEL élevé

Il existe actuellement peu d'installations qui fournissent des faisceaux d'ions lourds. Le Tableau III-6 regroupe les plus grandes installations dans le monde dotées d'accélérateurs qui fournissent des rayonnements de TEL élevé accessible pour la recherche.

Tableau III-6 : Tour d'horizon des installations fournissant des ions de haut TEL et leurs spécifications²².

Institut	Installation	Ions	Energie	Durée impulsion	Intensité
CEA/CNRS (Caen, France)	GANIL	C-Kr	75-95 (MeV/u)	1 ns-1ms	3–4 μ A
CNRS (Nantes, France)	ARRONAX	H, He	70 (MeV)	1 ns	100–750 μ A
CNRS (Orléans, France)	CEMTHI	H, D, He	2,5-40 (MeV)	1 μ s– continu	15 – 40 μ A
JAEA (Takasaki, Japon)	TIARA	H-Au	2,5-27 (MeV/u)	1 μ s–1 ms ou continu	3 μ A
NIRS (Chiba, Japon)	HIMAC	He-Xe	6 (MeV/u)	5 μ A	0,1 μ A
			100-500 (MeV/u)	continu	< 1-4 nA
NDRL (Notre Dame, E-U)	FN Tandem Van de Graaff	H-C	15 (MeV/u)	Pulsé- continu	~ 1 nA
BNL (Brookhaven, E-U)	NSRL	Ne-Au	0,3-1,5 (GeV/u)	continu	0,7-27 nA

La plupart des installations fournissant des rayonnements de haute énergie sont des cyclotrons et il est intéressant d'en connaître le principe de fonctionnement.

1. Le cyclotron : principe de fonctionnement

Le cyclotron est un accélérateur de particules dans lequel celles-ci suivent une trajectoire en spirale car elles sont accélérées grâce à l'association d'un champ magnétique et d'un champ électrique pour finalement être éjectées vers une cible. Cet appareil est composé d'un électro-aimant à pôles circulaires dont l'entrefer délimite la chambre accélératrice et d'une source d'ions localisée en son centre. Son utilisation comprend quatre étapes : la production des ions, le gain en énergie, l'extraction et le transport du faisceau.

- *Production des ions*

Dans le cas de la production d'hélium He^{2+} , celle-ci se fait au sein d'une cheminée cylindrique disposée verticalement au centre de l'appareil dans laquelle le gaz rare (ici l'hélium) est injecté. Le bombardement d'une anticathode isolée électriquement au-dessus de la cheminée crée une charge négative au sommet de cet édifice repoussant vers le bas, les électrons produits par un filament de tantale. Ces électrons ionisent alors le gaz ce qui forme un plasma de He^{2+} sortant de la cheminée par une fente, attiré par une tension négative pour pénétrer dans la chambre accélératrice.

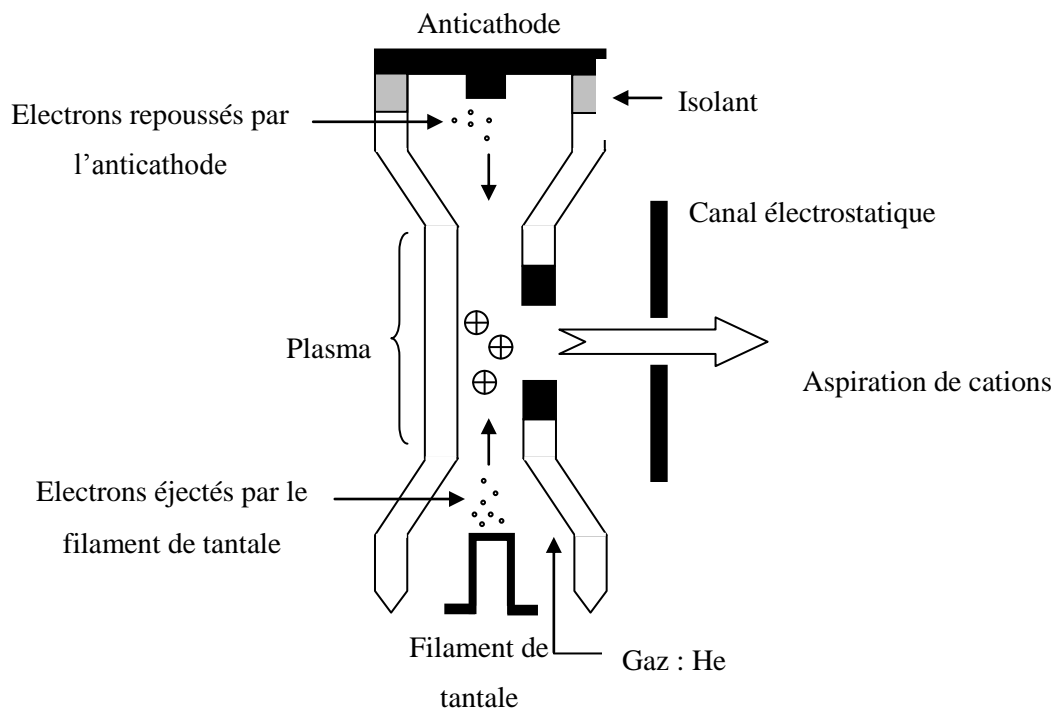


Schéma III-4 : Production des hélions He^{2+} dans un cyclotron.

- *Le gain en énergie*

Cette étape consiste à donner une énergie propre à la particule. Pour cela, l'action combinée d'un champ électrique et d'un champ magnétique est utilisée pour accélérer et confiner les particules dans un espace restreint représentée sur les Schémas III-4 et III-5.

Le champ magnétique B , appliqué perpendiculairement au vecteur vitesse de l'hélium, courbe la trajectoire de cet ion dont le rayon r et la vitesse angulaire ω_c sont exprimés par les équations :

$$r = \frac{mV}{qB} \qquad \omega_c = \frac{qB}{m}$$

Le champ électrique E est imposé par l'application d'une tension sinusoïdale entre les deux électrodes appelées « *dees* » régnant uniquement au sein de la chambre accélératrice où He^{2+} reçoit à chaque passage un quantum d'énergie ce qui augmente sa vitesse.

Quant à la phase de champ, elle est choisie de façon à ce que la force électrique soit maximale quand les cations passent dans cette zone accélératrice.

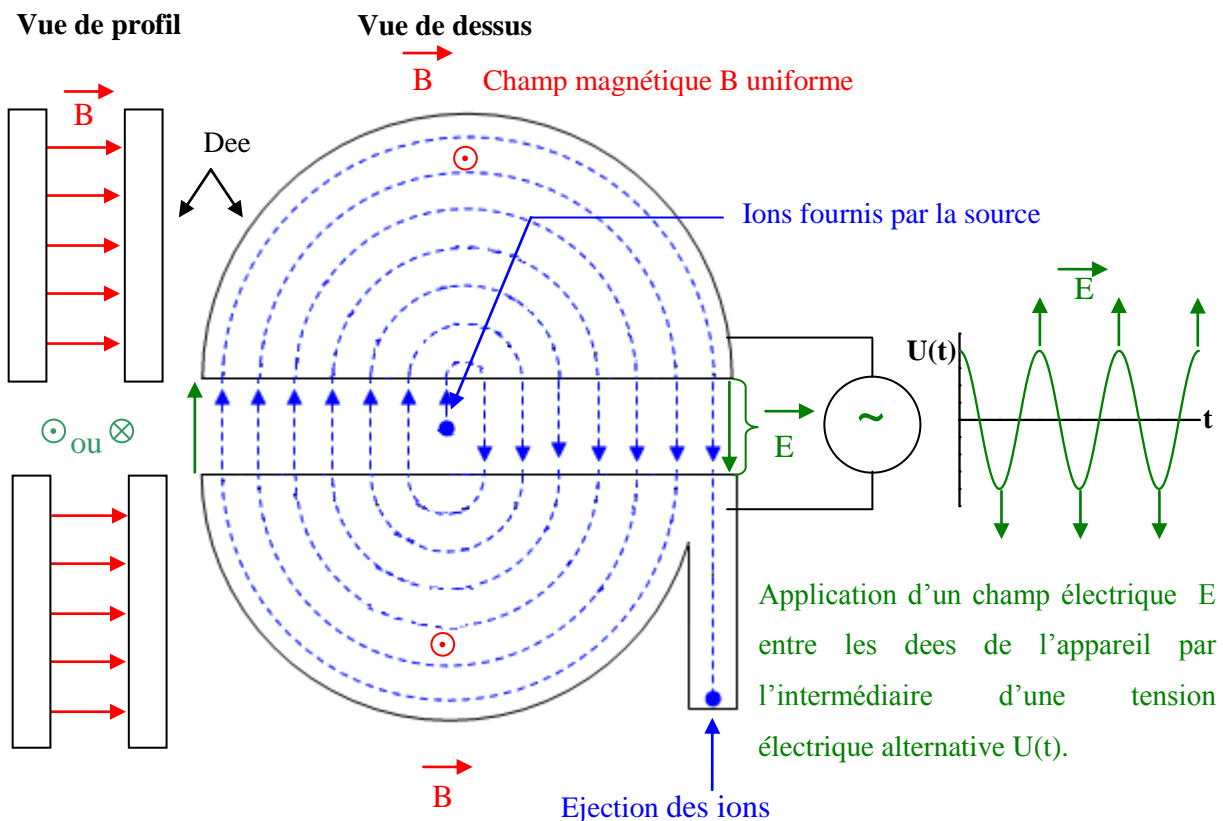


Schéma III-5 : Principe du cyclotron.

- *L'extraction*

L'étape d'extraction se produit lorsque les ions ont atteint le rayon d'extraction et sont donc pourvus de l'énergie désirée. L'extraction est réalisée par un déflecteur. Ce déflecteur comporte deux parties : le déflecteur électrostatique et le canal magnétique. Le déflecteur électrostatique se présente sous la forme de deux lames parallèles avec un espacement variable entre lesquelles est appliqué un champ électrique qui sépare les particules caractérisées par le rayon d'extraction des particules possédant un rayon d'extraction plus petit. Le canal magnétique soumet la particule à un champ magnétique inférieur au précédent augmentant donc son rayon de courbure pour l'éloigner de la région du champ magnétique initial.

- *Le transport de faisceau*

Cette dernière étape nécessite la focalisation régulière des particules mais également leur cheminement au sein de l'appareillage. Pour cela, l'association de quadripôles magnétiques et d'électro-aimants est employée.

2. Le cyclotron GANIL

Les principales caractéristiques du cyclotron GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) ont été regroupées dans le Tableau III-6.

- *Expériences menées et montage associé*

Des expériences à température ambiante et à haute température ont été réalisées sur le cyclotron du GANIL. La technique de la radiolyse stationnaire a permis d'étudier la formation de l'ion tribromure lors de l'irradiation avec des ions carbone de 975 MeV (TEL = 30 eV/nm). La technique de la radiolyse pulsée à l'échelle nanoseconde/microseconde, couplée à l'utilisation d'une cellule HTHP, a permis d'étudier la réactivité de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ à quelques valeurs de température.

- Expériences à température ambiante

Le montage mis en place devant la fenêtre de sortie des ions carbones provenant du cyclotron est très similaire à celui installé dans la salle expérimentale de la ligne de lumière BM 30 à l'ESRF. L'unique changement vient de l'utilisation d'une cellule optique d'irradiation à circulation différente de celle utilisée sur le synchrotron.



Photographie III-13 : Cellule optique d'irradiation à circulation utilisée lors de la radiolyse stationnaire à température ambiante. Trajet optique : 9 mm.

La cellule optique représentée sur la Photographie III-13 est constituée de quartz Suprasil, matériau transparent ne noircissant pas lorsqu'il est soumis à des irradiations, condition nécessaire pour sonder l'échantillon par un faisceau lumineux. Les ions carbone sont bien plus pénétrants que les rayons X utilisés à l'ESRF (13-18 keV) et traversent la première épaisseur de silice sans être trop atténués. En sortie de la fenêtre d'entrée des ions (épaisseur 2,75 mm), la perte d'énergie est constante lors de la traversée de la cellule (soit 6,5 mm). Les particules ralentissent énormément et sont complètement arrêtées dans la paroi de silice de la cellule optique. Cette traversée a été simulée par le logiciel SRIM 2010²³.

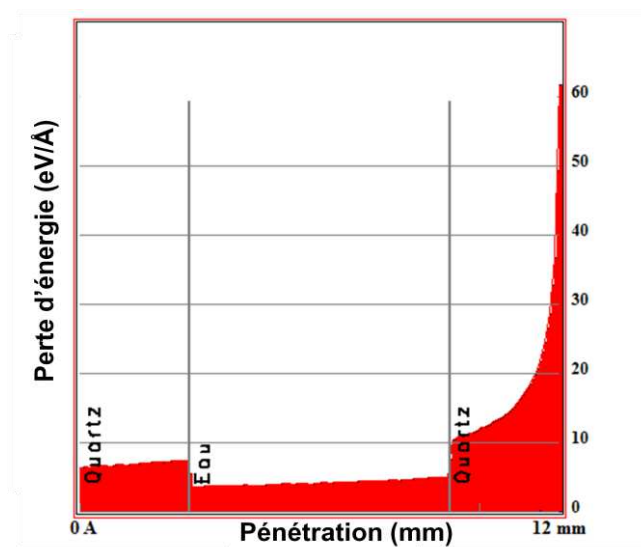


Figure III-9 : Evolution de l'énergie déposée par des ions carbone initialement accélérés à 975 MeV en fonction de la distance parcourue et des matériaux traversés (Quartz : 2,75 mm/eau : 6,5 mm/Quartz).

- Expériences à haute température

Le montage placé en sortie du cyclotron est très similaire à celui utilisé sur l'accélérateur ELYSE. La cellule optique d'irradiation à circulation utilisée est la cellule HTHP de

HP Systems, compatible avec le rayonnement avec des ions lourds. En effet, la fenêtre d'entrée en Inconel ne fait que 0,45 mm d'épaisseur, ce qui permet aux ions carbone de la traverser et d'irradier la solution sur plusieurs millimètres.

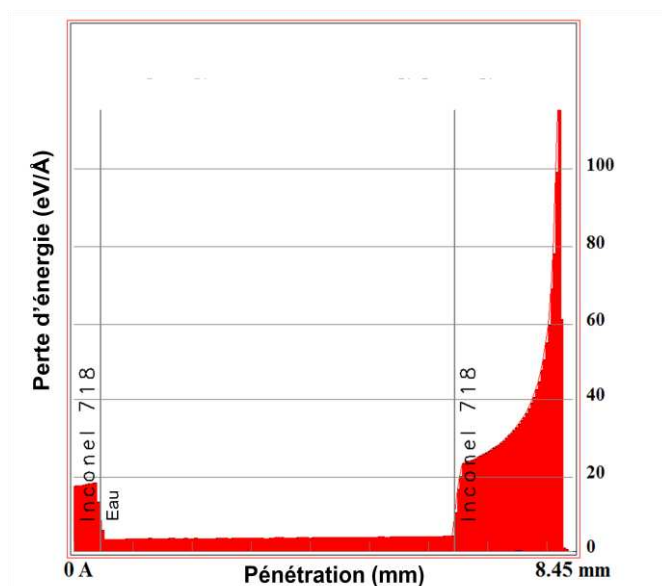


Figure III- 10 : Evolution de l'énergie déposée par des ions carbone initialement accélérés à 975 MeV en fonction de la distance parcourue et des matériaux traversés (Inconel 718 : 0,45 mm/eau : 6 mm/Inconel 718).

La perte d'énergie lors de la traversée des 6 mm d'eau est faible et constante. Les ions lourds sont stoppés dans la couche d'Inconel (moins de 2 mm parcourus). Cependant des problèmes techniques (perte d'étanchéité entre autres...) ont fait que la cellule HP Systems a dû être remplacée par la cellule TopIndustrie en utilisant un seul des quatre orifices de diamètre 4 mm (voir le plan de la cellule sur le Schéma III-1). Le faisceau d'ions C^{6+} de 975 MeV devait donc traverser 2 mm d'Inconel avant d'irradier la solution dans la chambre cylindrique de 6 mm de diamètre. Les calculs de pénétration réalisés avec SRIM (Figure III-11) ont montré que cela restait faisable avec ces ions de 975 MeV. Cela n'aurait pas été possible avec des ions plus lourds.

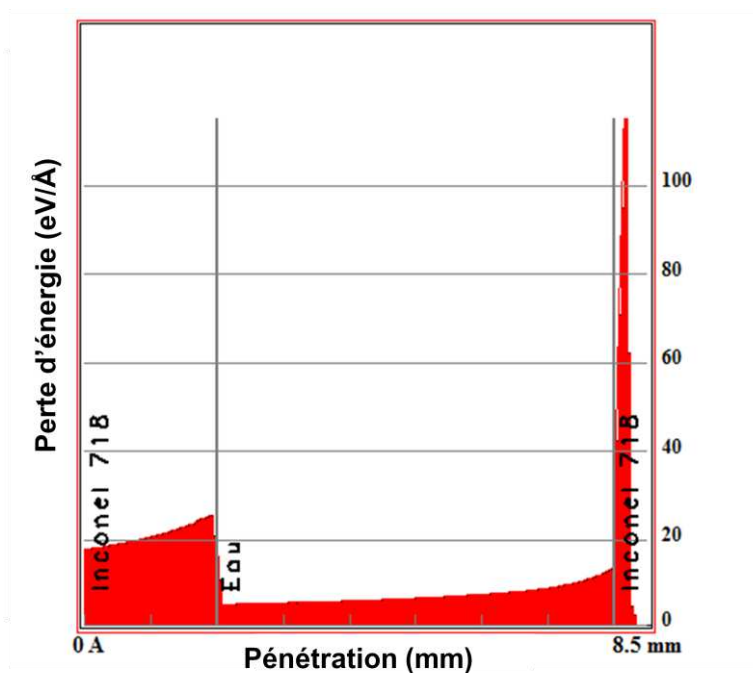


Figure III- 11 : Evolution de l'énergie déposée par des ions carbone initialement accélérés à 975 MeV en fonction de la distance parcourue et des matériaux traversés (Inconel 718 : 2 mm/eau : 6 mm/Inconel 718).

La perte d'énergie dans la solution irradiée est faible et constante. Par conséquent il est possible de mesurer des rendements d'espèces réactives à TEL pratiquement constant.

Du fait de cette pénétration suffisante, il a donc été possible d'envisager un système d'analyse optique similaire à celui utilisé pour la radiolyse pulsée d'électrons^{10a-c}. La spectroscopie transitoire d'un milieu irradié par des particules de TEL élevé a été rendu possible par le fait que le cyclotron du GANIL délivre un flux pulsé de particules dont la durée est courte et avec une fréquence suffisamment élevée pour engendrer une quantité mesurable d'espèces transitoires.

Le dispositif d'absorption transitoire est quant à lui bien différent de celui utilisé sur l'accélérateur ELYSE mais bien plus simple aussi. Tout d'abord, les mesures d'absorbance transitoire avec une résolution temporelle n'allant pas en dessous de la nanoseconde (c'est à cette échelle que l'on peut opérer avec le GANIL) sont maintenant assez communes avec des particules de très haute énergie²⁴. Le concept fondamental de l'irradiation et du système d'analyse optique dans le cas d'ions lourds pulsés est similaire à celui utilisé pour les électrons pulsés nanoseconde. Une solution est irradiée à l'aide d'un faisceau d'ions pulsés et l'absorbance des espèces transitoires est observée en analysant la variation de l'intensité de la lumière d'analyse en sortie de la solution. Afin de générer des paquets d'ions lourds, il

convient d'utiliser un hacheur synchronisé avec précision avec l'accélérateur. Le signal de contrôle devient un signal de déclenchement d'un oscilloscope. L'échantillon irradié est analysé avec une lumière d'analyse continue ou impulsionnelle (laser, lampe flash...) et le changement d'intensité de la lumière due à l'absorption optique des espèces réactives est détectée par une photodiode ou un photomultiplicateur (en fonction de la longueur d'onde analysée) et enregistrée sur un oscilloscope. Un monochromateur est placé devant le photomultiplicateur si la lumière incidente n'est pas monochromatique.

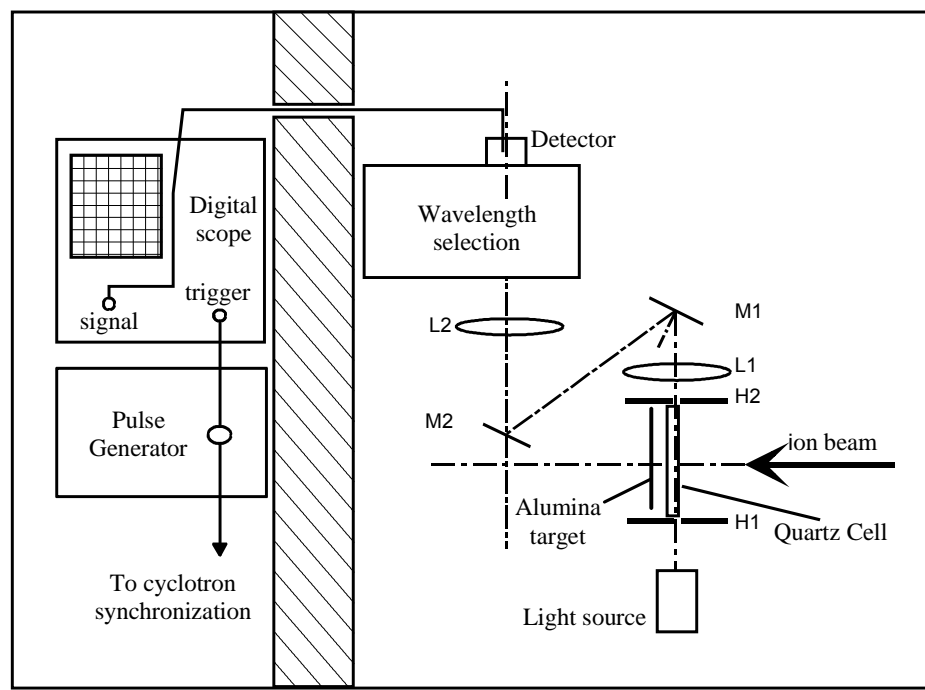


Figure III-12 : Schéma du montage adapté à l'irradiation pulsée d'ions lourds et à la mesure d'absorption transitoire résolue en temps^{10a}.

Comme on peut le voir sur la Figure III-12, il est nécessaire de mettre en place une synchronisation entre le cyclotron et le dispositif d'absorption transitoire : c'est le rôle d'un générateur d'impulsion dont on fait varier le taux de répétition.

3. Le cyclotron ARRONAX

- *Description et caractéristiques*

Dans l'optique de réaliser des expériences de radiolyse pulsée à TEL élevé et avec une grande résolution temporelle à l'échelle de temps de la nanoseconde, le cyclotron ARRONAX (Accélérateur pour la Recherche en Radiochimie et Oncologie à Nantes Atlantique) se présente comme un outil adéquat. C'est un accélérateur de particules lourdes chargées destiné

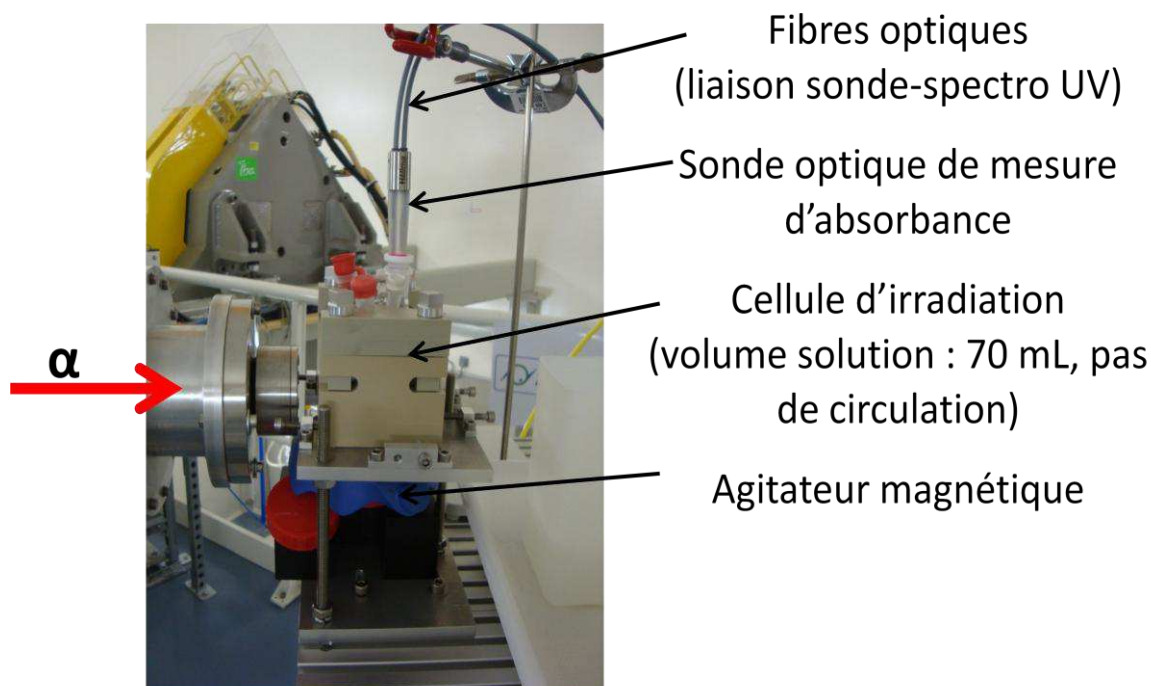
à la recherche en médecine nucléaire et à la radiolyse. Sa conception permet de délivrer des faisceaux de protons, de deutons ou d'hélions d'une énergie de 70 MeV (TEL = 30 eV/nm) et une intensité de 750 μ A (voir Tableau III-6). Il délivre des impulsions de particules d'une durée de l'ordre de la nanoseconde avec une fréquence variable (ms-continu).

L'étude par radiolyse pulsée effectuée par un tel faisceau couplé à un système de spectroscopie transitoire est privilégiée pour la compréhension de l'interaction entre les particules α et la matière afin de déterminer les rendements à temps courts des espèces radiolytiques produites ainsi que les mécanismes mis en jeu.

- *Expériences menées et montage associé*

Les expériences préliminaires sur le cyclotron ARRONAX ont visé premièrement à effectuer une dosimétrie chimique fiable du faisceau d'hélions. Puis, des irradiations continues avec des hélions ont été menées afin d'étudier le mécanisme d'oxydation radiolytique de Br^- et notamment la formation de l'ion tribromure dans ces conditions d'irradiations.

Dans le cas des expériences effectuées sur le cyclotron ARRONAX, le matériel utilisé à la réalisation du montage est entièrement fourni par le laboratoire SUBATECH rattaché au cyclotron ARRONAX. Ce montage permet de mesurer *in situ* l'absorbance des espèces.



Photographie III-15 : Cellule d'irradiation utilisée sur le faisceau du cyclotron ARRONAX.

L'élément principal de ce montage est bien entendu la cellule d'irradiation. Sa conception ne permet pas la circulation de l'échantillon et simplifie le montage.

Cette cellule, adaptée à l'irradiation continue sous hélions, a été conçue en 2004 par le laboratoire SUBATECH de l'Ecole des Mines de Nantes. Elle est fabriquée à base de polypropylène qui est un polymère très solide et qui résiste à un grand nombre de contraintes mécaniques imposées lors de l'assemblage d'une telle structure.

Un collimateur en acier inoxydable de 6 mm de diamètre maintient une fenêtre en quartz de 150 μm d'épaisseur suffisamment fine pour laisser pénétrer le faisceau d'hélions au sein du volume de la solution à irradier (cf Schéma III-6).

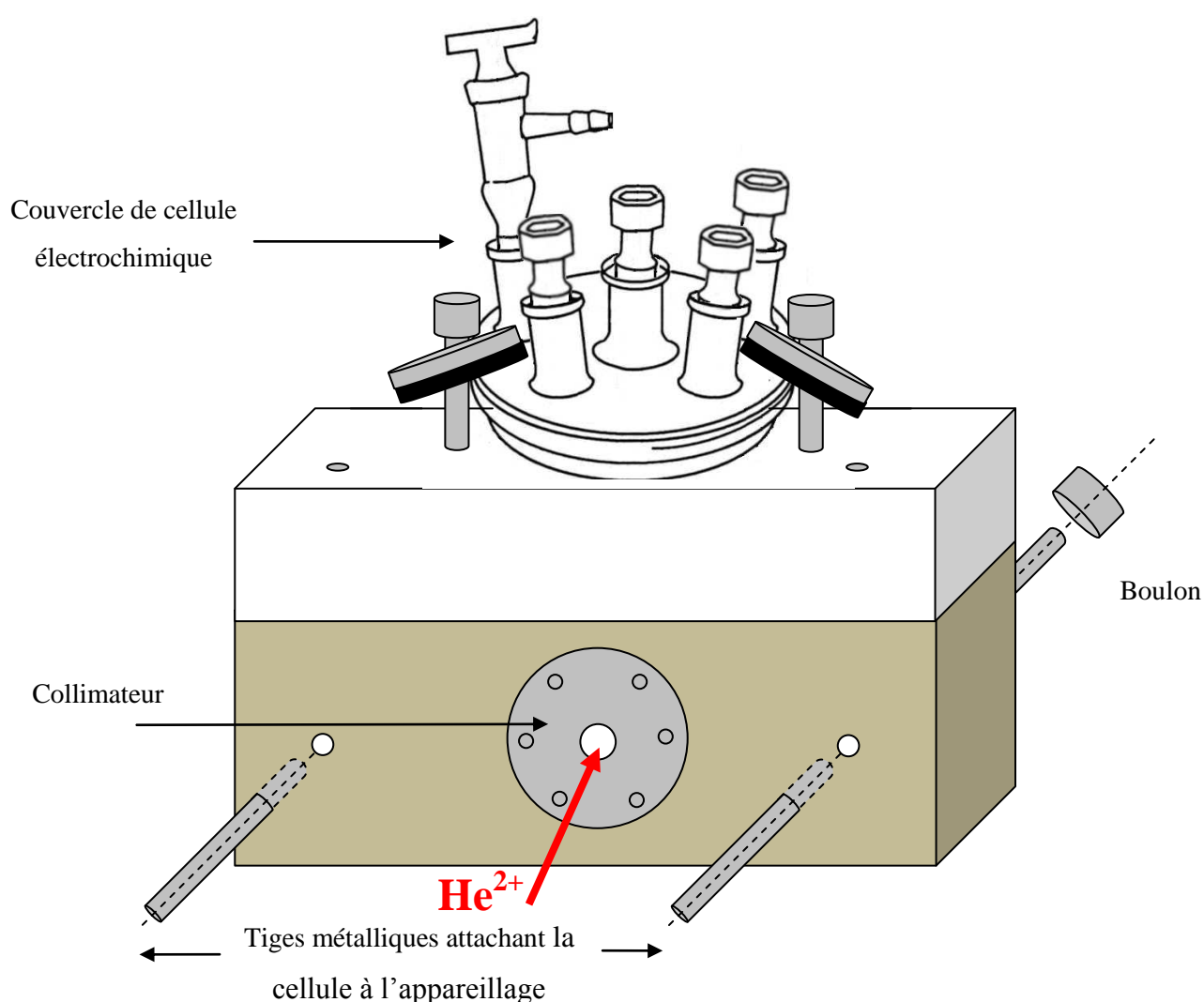


Schéma III-6 : Cellule d'irradiation α .

La solution irradiée est mélangée en permanence grâce à une agitation magnétique. La cellule d'irradiation est refermée hermétiquement par un couvercle d'électrochimie qui permet de positionner une sonde optique de mesure d'absorbance afin de mesurer l'absorbance de la

solution. Des mesures *in situ* de l'absorbance sont donc possibles. De plus, les nombreux orifices que possède ce couvercle permettent le dégazage éventuel de la solution durant l'irradiation.

De par la faible pénétration des hélions, il a été nécessaire d'apporter une attention particulière à la conception de la cellule d'irradiation et notamment sur l'épaisseur de la fenêtre d'entrée des hélions. La traversée de cette fenêtre va entraîner une perte d'énergie importante qu'il s'agit de minimiser.

Lors des expériences de radiolyse stationnaire α , le cyclotron ARRONAX produit des hélions d'une énergie de 70 MeV. Ces particules doivent traverser la chambre d'ionisation, la chambre à vide et enfin la cellule d'irradiation. Le faisceau pénètre donc dans différents milieux avant d'atteindre et d'irradier la solution aqueuse. Ces milieux font perdre au faisceau peu à peu son énergie.

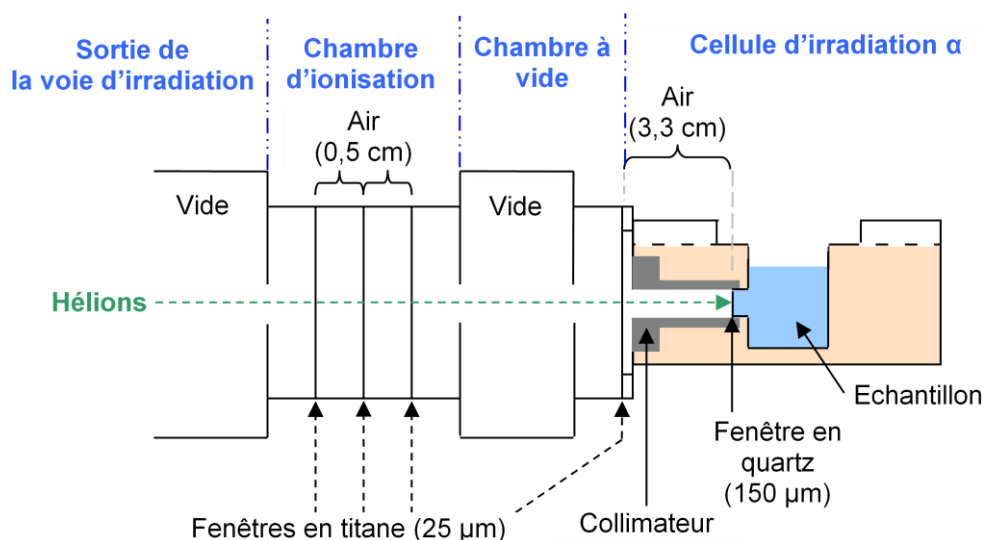


Schéma III-7 : Schéma de l'acheminement du flux d'hélions de la sortie de la voie d'irradiation jusqu'à la cellule d'irradiation α .

La variation de la perte d'énergie au sein des différents matériaux employés peut être visualisée avec le logiciel SRIM comme le montre la Figure III-13.

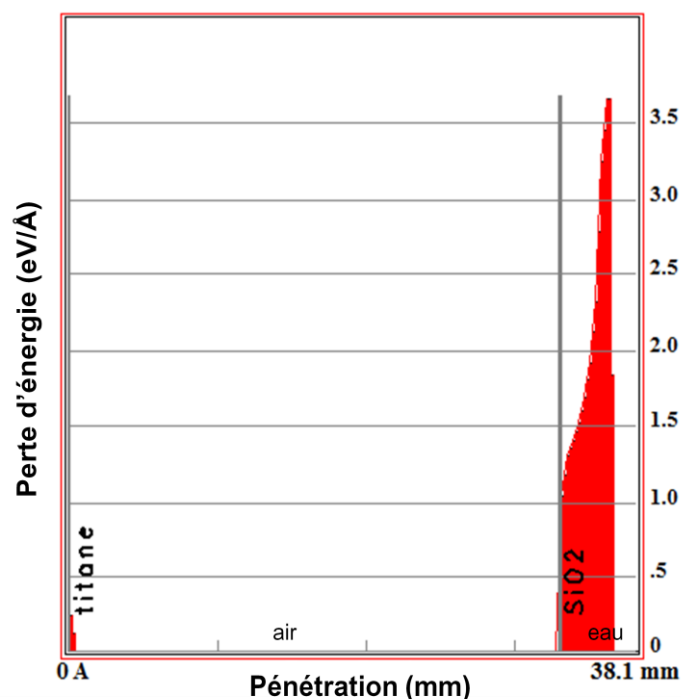


Figure III-13 : Energie déposée calculée avec le code SRIM en utilisant des hélions de 70 MeV traversant divers milieux (Ti : 25 μm /air : 3 cm/Quartz : 150 μm /Eau : quelques mm).

Le faisceau alpha est assez énergétique pour franchir ces matériaux. Son parcours dans l'eau est cependant inférieur à 5 mm (d'après la figure III-14, le faisceau parcourt environ 3,7 mm dans l'eau). Puisque la cellule a un diamètre de plusieurs centimètres, cela signifie que les hélions sont stoppés dans la solution et que par conséquent le pic de Bragg se situe dans cette même solution. Le TEL n'est pas constant lors de ce type d'expériences. L'agitation magnétique permet d'homogénéiser le volume irradié.

- *Rendements moyens, rendements de segment de trace*

Les expériences sur le cyclotron ARRONAX ont donc été effectuées à TEL non constant. Dans le cas d'une irradiation avec des ions carbone de 75 MeV/u, les ions parcourent plusieurs millimètres avant d'être stoppés. C'est pour cela que dans certains cas les ions carbones traversent complètement un échantillon d'une épaisseur de quelques millimètres. Ses propriétés physiques sont pratiquement constantes et le rendement mesuré est appelé rendement de segment de trace (en anglais *track-segment yield*) pour une certaine valeur de TEL constant.

Dans le cas des irradiations avec des hélions de 70 MeV, la pénétration est bien moindre (voir simulation SRIM) et les hélions sont stoppés dans la solution. Le pic de Bragg apparaît dans

la solution et les propriétés physiques de l'ion projectile changent complètement durant son parcours dans la solution.

La manière la plus simple d'exprimer dans son ensemble les propriétés physiques de ce type de particules est de montrer des valeurs moyennées sur tout le trajet parcouru par l'ion dans l'échantillon. Le TEL moyen dans la trace (en anglais *track-averaged LET*) est défini comme ceci :

$$TEL_{\text{moy}} = \frac{\int_0^{x_0} TEL dx}{x_0} = \frac{E_0}{x_0}$$

Où x_0 est la profondeur de pénétration de l'ion projectile, E_0 est l'énergie cinétique de l'ion juste avant l'entrée dans l'échantillon.

Il n'existe pas beaucoup d'accélérateurs capables de produire des particules accélérées de plusieurs centaines de MeV par nucléon. Par conséquent, les rendements radiolytiques déterminés dans le cas d'irradiations avec des ions lourds sont considérés comme des rendements moyens pour des TEL moyens. Cependant les rendements de segment de trace sont beaucoup mieux adaptés pour développer un modèle théorique assez fiable pour prédire la structure de la trace d'une manière appropriée.

III. La spectroscopie d'absorption

Tous les montages permettant de mettre en place des études de radiolyse stationnaire et/ou pulsée sont combinés à une méthode de détection bien particulière. En effet, dans tous les cas on observe l'absorption *in situ* des espèces formées et dignes d'intérêt. Une analyse spectrale est donc privilégiée.

A. Le spectre d'absorption

L'observation des espèces réactives se fait principalement par spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-visible. Les espèces étudiées peuvent être identifiées grâce à la forme de leur spectre d'absorption et être analysées quantitativement à partir de l'absorbance observée. Des analyses davantage quantitatives peuvent être réalisées en combinant les résultats obtenus avec la simulation Monte Carlo.

Les électrons composant la matière sont pourvus d'une énergie correspondant à des niveaux orbitaux stationnaires caractérisés par un nombre quantique principal symbolisé par n . L'état le plus stable de cet édifice est défini comme étant l'état fondamental (noté E_0). Par l'apport

d'énergie du rayonnement, une absorption se produit où l'on voit un électron passer de son état fondamental à un état excité (noté E^*). Sa fréquence est relative à la relation :

$$\frac{hc}{\lambda} = E^* - E_0$$

Les transitions que l'électron peut effectuer sont régies selon un certain nombre de règles de sélection basées sur les variations des nombres quantiques permises dépendant de l'édifice considéré bien que parfois certains éléments des raies interdites soient observés. Elles correspondent à l'absorption de photons d'énergie spécifique c'est-à-dire dépendant de la fréquence ou de la longueur d'onde dont l'ensemble est appelé spectre d'absorption.

B. La loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert est utilisée pour des études quantitatives en spectroscopie afin de relier l'intensité incidente d'un rayonnement à l'intensité transmise. En effet, lorsqu'une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un milieu homogène, l'intensité de la lumière transmise I décroît exponentiellement alors que l'épaisseur du milieu absorbant, symbolisé par l , augmente. Cette propriété permet donc d'exprimer la concentration en fonction de l'absorbance A .

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times C \times l$$

A une longueur d'onde donnée, le nombre de photons absorbés dépend de l'espèce chimique en solution (et plus particulièrement de son coefficient d'extinction molaire ε), de sa concentration C et du trajet optique du faisceau incident l .

Cette relation s'applique uniquement pour des rayonnements monochromatiques en considérant des solutions diluées puisque c'est une loi limite à « dilution infinie » et « interactions nulles ». En effet, dans le cas de concentration trop élevée, les propriétés des molécules sont modifiées car ces dernières sont statiquement proches expliquant l'apparition d'interactions soluté – solvant. La loi de Beer-Lambert deviendrait dans ce cas non applicable.

Dans le cas des montages de radiolyse stationnaire réalisés sur les diverses installations, l'évolution des solutions irradiées est suivie par spectrophotométrie d'absorption UV-visible. Les spectres d'absorption des solutions étaient enregistrés soit au moyen d'un spectrophotomètre Varian Cary 500, soit au moyen d'un spectrophotomètre à barrette de

diodes (le détecteur CCD convient dans cette gamme de longueur d'onde où la détection est très sensible). La lumière d'analyse provient dans ce dernier cas d'une lampe au deutérium pour l'analyse dans l'ultraviolet entre 190 et 350 nm. L'acquisition se fait avec un intervalle spectral de 1 nm et un temps d'intégration de 1 s. Pour chaque spectre, il faut prendre un spectre de référence, blanc, correspondant en général à un échantillon contenant le solvant non irradié. Les spectres d'une solution présentent des bandes d'absorption caractéristiques des solutés présents et/ou un fond continu dû à la diffusion de la lumière par la présence éventuelle de particules.

Conclusion

Ce chapitre III a présenté la préparation des dispositifs d'absorption résolue temporellement avec ou sans dispositif de contrôle de la température, élaborés à la fois pour des particules à bas TEL (électrons accélérés d'une dizaine de MeV, rayons X d'une dizaine de keV) et pour des particules à TEL élevé (ions carbone de 975 MeV, hélions de 70 MeV). Le Tableau III-7 ci-dessous résume l'ensemble des caractéristiques à connaître sur chaque installation et le type d'expériences menées.

Tableau III-7 : Récapitulatif des dispositifs mis en œuvre suivant l'installation fournissant le rayonnement utilisé.

Types d'installations	ALINEOR (LINAC)	ELYSE (LINAC)	ESRF (Synchrotron)	GANIL (Cyclotron)	ARRONAX (Cyclotron)
Photons/ Particules	Electrons pulsés (10 ns)	Electrons pulsés (10 ps)	Rayons X	Ions carbonés	Hélions
Energie	10 MeV	7 MeV	13-18 keV	975 MeV (75 MeV/u)	70 MeV
TEL (eV/nm)	0,3 (constant)	0,3 (constant)	0,3 (constant)	30 (constant)	30 (moyen)
Pénétration du faisceau dans l'eau	plusieurs centimètres ⁸	plusieurs centimètres ⁸	< 1 cm ²⁰	> 1 cm ²³	3 – 4 mm ²³
Expériences	Radiolyse stationnaire/ Pulsée	Radiolyse pulsée	Radiolyse stationnaire	Radiolyse stationnaire/ pulsée	Radiolyse stationnaire

Détection	Absorption transitoire	« pompe- sonde »	Absorption continue	Absorption transitoire	Absorption continue
Effet de Température	oui	oui	oui ⁱ	oui	non

L'ensemble de ces montages va permettre d'étudier la radiolyse de l'eau dans des conditions extrêmes de température, pression et à différents TEL. Nous allons focaliser nos études sur le radical hydroxyle afin d'en apprendre davantage sur son rendement radiolytique à temps court et à température élevée. Ces données seront accessibles grâce à sa capture par les protons et les ions bromures présents en solutions.

ⁱ : effet non exploité ici

Bibliographie du Chapitre III

1. Buxton, G. V., The radiation chemistry of liquid water : principles and applications. In *Charged particle and photon interactions - Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications*, Mozumder, A., Y. Hatano, Ed. Mark Dekker: New York, 2004; pp 331-363.
2. (a) Wishart, J. F., Cook, A. C., Miller, J. R., The LEAF picosecond pulse radiolysis facility at Brookhaven National Laboratory. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 4359-4366; (b) Jonah, C. D., Kenney-Wallace, G. A., Solvation of the electron in alcohols studied using the Argonne picosecond pulse radiolysis system. *Radiat. Res.* **1979**, *26*, 272-278; (c) Kobayashi, H., Tabata, Y., Picosecond pulse radiolysis system at nuclear engineering research laboratory, university of Tokyo. *Radiat. Phys. Chem.* **1989**, *34*, 447-451; (d) Mialocq, J.-C., et al., The radiolysis project of CEA. *J. Chim. Phys.* **1999**, *96*, 35-43.
3. (a) Bronskill, M. J., et al, Design and Performance of a Pulse Radiolysis System Capable of Picosecond Time Resolution. *Rev. Sci. Instrum.* **1970**, *41*, 333-340; (b) Jonah, C. D., A wide-time range pulse radiolysis system of picosecond time resolution. *Rev. Sci. Instrum.* **1975**, *46*, 62-66.
4. (a) Lam, K. Y., Hunt, J. W., Picosecond pulse radiolysis-VI. Fast electrons reactions in concentrated solutions of scavengers in water and alcohols. *Radiat. Phys. Chem.* **1975**, *7*, 317-338; (b) Tabata, Y., et al., Pulse radiolysis with picosecond time resolution. *Radiat. Phys. Chem.* **1985**, *26*, 473-479.
5. Hart, E. J., Boag, J. W., Absorption Spectrum of The Hydrated Electron in Water and in Aqueous Solutions. *J. A. C. S* **1962**, *84* (21), 4090-4095.
6. (a) Wolff, R. K., Bronskill, M. J., Hunt, J. W., Picosecond Pulse Radiolysis Studies. II. Reactions of electrons with Concentrated Scavengers. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 4211-4215; (b) Wolff, R. K., Bronskill, M. J., Hunt, J. W., Picosecond Pulse Radiolysis. IV. Yield of the Solvated Electron at 30 picoseconds. *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77*, 1350-1355; (c) Wolff, R. K., et al, Picosecond Pulse Radiolysis. V. Yield of Electrons in Irradiated Aqueous Solution with High Concentration of Scavenger. *The Journal of Physical Chemistry* **1975**, *79*, 210-219.
7. (a) Jonah, C. D., et al, Picosecond Pulse Radiolysis. I. Time or Concentration Dependent Rate Constants. *The Journal of Physical Chemistry* **1975**, *79*, 2705-2711; (b) Matheson, M. S., Rabani, J., Pulse Radiolysis of Aqueous Hydrogen Solutions. I. Rate Constants for Reaction of e_{aq}^- with Itself and Other Transients. II. The Interconvertibility of e_{aq}^- and H. *The Journal of Physical Chemistry* **1965**, *69*, 1324-1335.
8. Woods, R. J., Pikaev, A. K., *Applied radiation chemistry : radiation processing* Wiley: New York, 1994.
9. Baldacchino, G., et al., Hydrated electron decay measurements with picosecond pulse radiolysis at elevated temperatures up to 350°C. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *424*, 77-81.
10. (a) Baldacchino, G., et al., Direct time-resolved measurement of radical species formed in water by heavy ions irradiation. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **1998**, *146*, 528-532; (b) Baldacchino, G., et al., A nanosecond pulse radiolysis study of the hydrated electron with high energy carbon ions *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **2003**, *209*, 219-223; (c) Baldacchino, G., et al., Hydroxyl radical yields in the tracks of high energy $^{13}C^{6+}$ and $^{36}Ar^{18+}$ ions in liquid water. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **2006**, *245*, 288-291; (d) Chitose, N., et al., Radiolysis of Aqueous Solutions with Pulsed Ion Beams. 4. Product Yields for Proton Beams in Solutions of Thiocyanate and Methyl

- Viologen/Formate. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4902-4907; (e) Taguchi, M., et al., Estimation of yields of hydroxyl radicals in water under various energy heavy ions. *Radiat. Res.* **2009**, *171*, 254-263; (f) Burns, W. G., et al., Oxygen as a product of water radiolysis in high LET tracks I. The origin of the hydroperoxyl radical in water radiolysis. *Radiat. Res.* **1981**, *86*, 1-19; (g) Baldacchino, G., et al., Determination of the time-dependent OH-yield by using fluorescent probe. Application to heavy ion irradiation. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468* (4-6), 275-279; (h) Chitose, N., et al., Radiolysis of aqueous solutions with pulsed helium ion beams-2. Yield of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ formed by scavenging hydrated electron as a function of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ concentration. *Rad. Phys. Chem.* **1999**, *54*, 385-391; (i) Sauer, M. C., et al., LET Dependences of Transient Yields in the Pulse Radiolysis of Aqueous Systems with Deuterons and α Particles. *Radiation Research* **1977**, *70*, 91-106; (j) Sauer, M. C., et al., High LET Pulse Radiolysis : $\text{O}_2^{\cdot-}$ and Oxygen Production in Tracks. *Radiation Research* **1978**, *75*, 519-528.
11. Bataille, C., et al., Effect of pressure on pulse radiolysis reduction of proteins. *Biochimica et Biophysica Acta* **2005**, *1724*, 432-439.
 12. Takahashi, K., et al, Design of an optical cell for pulse radiolysis of supercritical water. *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 3345-3350
 13. Han, Z., et al., Temperature and pressure dependence of the absorption spectra and decay kinetics of solvated electrons in ethanol from 22 to 250°C studied by pulse radiolysis. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 267-271.
 14. Belloni, J., et al., ELYSE – A picosecond electron accelerator for pulse radiolysis research. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A* **2005**, *539* (1-2), 527-539.
 15. De Waele, V., et al., Geminate recombination measurements of solvated electron in THF using laser-synchronized picosecond electron pulse. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423* (1-3), 30-34.
 16. Atinault, E. Etude de l'oxydation radiolytique de l'uranium de degré d'oxydation +IV par radiolyse pulsée et stationnaire induites par divers rayonnements : hélions, électrons accélérés et gamma. Université de Nantes, 2008.
 17. Schmidhammer, U., et al., Single shot linear detection of 0.01–10 THz electromagnetic fields. Electro-optic sampling with a supercontinuum in balanced detection. *Appl. Phys. B* **2009**, *94*, 95-101.
 18. (a) Spinks, J. W. T., Woods, R. J., *An Introduction to Radiation Chemistry*, 3rd ed. Wiley-Interscience New-York, 1990; (b) Testemale, D., et al., High pressure/high temperature cell for x-ray absorption and scattering techniques. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*; (c) Testemale, D., et al., Small Angle X-Ray Scattering of a supercritical electrolyte aqueous solution: the effect of ions on local density inhomogeneities. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122* (194505).
 19. Proux, O., et al., *Physica Scripta* **2005**, *T115*, 970-973.
 20. http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html.
 21. Testemale, D. Structures locales en solution supercritique. Joseph Fourier, Grenoble, 2003.
 22. Hatano, Y., Katsumura, Y., Mozumder, A., *Charged Particle And Photon Interactions With Matter: Recent Advances, Applications, And Interfaces* CRC Press: Boca Raton, 2010.
 23. Ziegler, J. F., et al., SRIM – The stopping and range of ions in matter. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **2010**, *268* 1818-1823.
 24. Wojcik, M., et al., Electron-ion recombination in condensed matter: Geminate and bulk recombination processes. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter*, Hatano, Y., Mozumder, A., Ed. Marcel Dekker: New York, 2004; pp 259-300.

Chapitre IV- Résultats et discussions sur la capture de HO[•] par Br⁻ 144

Partie 1. Influence de différents paramètres physicochimiques sur la capture du radical HO[•] par Br⁻ 145

I.	La dosimétrie.....	145
A.	La dosimétrie physique	145
1.	Chambre d'ionisation	145
2.	Cage de Faraday	145
B.	La dosimétrie chimique.....	147
1.	Dosimétrie de Fricke et radiolyse stationnaire	147
2.	Dosimétrie chimique pour la radiolyse pulsée	156
II.	La capture du radical hydroxyle par l'ion bromure en radiolyse stationnaire	159
A.	Produits chimiques et préparation	159
B.	Bilan global de l'oxydation radiolytique de l'ion bromure par le radical hydroxyle.....	161
1.	L'oxydation radiolytique de l'ion bromure avec un rayonnement X	161
2.	L'oxydation radiolytique de l'ion bromure avec des ions lourds.....	172
III.	Discussions : Influence du gaz de saturation et du pH sur le mécanisme d'oxydation.....	179
A.	Solutions acides aérées ou saturées en O ₂	180
1.	Schéma réactionnel en présence d'oxygène moléculaire	181
2.	Le rôle de l'acidité	184
3.	Mécanisme de l'oxydation radiolytique de Br ⁻ en milieu acide aéré.....	186
4.	Conclusion sur le mécanisme en milieu acide aéré	188
B.	Solutions acides désaérées sous argon ou diazote.....	189
1.	Schéma réactionnel en présence d'argon ou de diazote	189
2.	Mécanisme de l'oxydation radiolytique de l'ion bromure en milieu acide désaéré.....	190

3.	Conclusion sur le mécanisme en milieu acide désaéré.....	192
C.	Solutions acides désaérées sous protoxyde d'azote	193
1.	Schéma réactionnel en présence de protoxyde d'azote	194
2.	Mécanisme de l'oxydation radiolytique de l'ion bromure en milieu acide saturé en N ₂ O	195
3.	Conclusion sur le mécanisme en milieu acide saturé en N ₂ O	196
Partie 2. Influence de la température sur le système chimique de HBr		198
I.	Prise en compte des phénomènes de corrosion à haute température.....	198
II.	Prise en compte de la dégradation des solutés à haute température.....	200
A.	Cinétique de formation de Br ₂ [•] et Br ₃ ⁻	201
1.	Observation à l'échelle de la seconde.....	201
2.	Observation à l'échelle de la nanoseconde	205
3.	Observation à l'échelle de la picoseconde.....	212
a)	Réaction entre l'électron hydraté et H ⁺ à l'échelle picoseconde.....	212
b)	Détermination de la constante de vitesse de formation de Br ₂ [•] en milieu acide aéré.....	217
B.	Effet de la température sur une irradiation avec des ions lourds accélérés.....	224
Partie 3. Influence de la valeur du TEL sur le mécanisme d'oxydation de Br⁻ par HO[•]		227
I.	Evolution du G _{ox} (Br ⁻) en fonction du type de rayonnement	227
A.	Quelques tendances et explications.....	228
B.	Rôle de l'agitation : la dilution.....	229
C.	Les données de la littérature à faible TEL.....	230
II.	Le cas particulier des rayonnements à TEL élevé.....	231
A.	Cas des ions lourds.....	231
B.	Comparaison entre TEL constant et TEL moyen à même valeur de TEL	231

Partie 4. Apport de la simulation dans la compréhension du mécanisme	234
I. La simulation Monte Carlo	235
A. Principe.....	235
B. La simulation de l'irradiation du système bromé.....	236
1. Effet du type de rayonnement.....	238
2. La nature du gaz de saturation et son rôle	240
3. L'acidité.....	248
II. Simulations avec le code CHEMSIMUL	251
Bibliographie du Chapitre IV	254

Chapitre IV- Résultats et discussions sur la capture de HO[•] par Br⁻

Ce chapitre regroupe les résultats de l'étude de l'oxydation radiolytique de l'ion bromure dans des solutions aqueuses de HBr ou de NaBr en concentrations variées. Le bilan global de l'oxydation radiolytique sous différents types de rayonnements ionisants tels les rayons X, les ions carbonés et les hélions, est étudié avec la technique de la radiolyse stationnaire. Le rendement d'oxydation de l'ion bromure est ainsi déterminé, ce qui permet de mieux comprendre l'évolution du rendement du radical HO[•] par la méthode de capture. Dans un second temps, la formation des radicaux oxydants BrOH^{•-} et Br₂^{•-} est étudiée par radiolyse pulsée nanoseconde et picoseconde. Leurs rendements radiolytiques à temps courts (inférieur à 1 ns) de G(BrOH^{•-}) et G(Br₂^{•-}) ont été mesurés.

Nous allons ainsi étudier l'influence de différents paramètres sur le rendement d'oxydation de Br⁻. Ce rendement a été déterminé pour différentes valeurs de TEL et de pH ainsi qu'à différents débits de dose. L'influence de la température est également traitée. Ce chapitre inclut également une partie sur la simulation qui permet de modéliser l'irradiation du système bromé.

Partie 1. Influence de différents paramètres physicochimiques sur la capture du radical HO[•] par Br⁻

I. La dosimétrie

La dose déposée dans les échantillons est le paramètre important sans lequel il n'est pas possible de déterminer les rendements de production d'espèce radiolytique.

La dosimétrie s'appuie sur le fait que le nombre de moles transformées de l'espèce X est proportionnel au produit du rendement radiolytique d'apparition $G(X)$ de l'espèce considérée, de la dose d déposée et de la masse volumique ρ du milieu :

$$[X] = \rho \times d \times G(X)$$

Afin de quantifier les espèces réactives formées lors d'expériences de radiolyse, il est nécessaire de mesurer la dose, c'est-à-dire l'énergie du rayonnement absorbé (en J·kg⁻¹) par le système chimique au cours du temps d'irradiation. En effet, le rendement radiolytique est défini comme le nombre de molécules disparues ou formées pour une dose d'énergie absorbée égale, par convention, à 1 Joule par kilogramme de matière irradiée.

A. La dosimétrie physique

1. Chambre d'ionisation

La dose totale délivrée à un système chimique est mesurable en utilisant une chambre d'ionisation qui est capable de compter le nombre de paires d'ions produites dans cette chambre. Connaissant la valeur moyenne de l'énergie nécessaire à la création d'une paire d'ions, la dose peut être déduite en multipliant cette énergie moyenne par le nombre d'ionisations.

2. Cage de Faraday

Une cage de Faraday et un dispositif de détection d'électrons secondaires sont généralement utilisés pour mesurer respectivement les valeurs absolues et relatives du courant de particules

dans le faisceau. Si le TEL de l'ion est connu, l'énergie absorbée est obtenue à partir du nombre d'ions incidents qui est lui-même donné par le courant de faisceau.

Cette méthode a été utilisée pour déterminer la dose délivrée par le cyclotron du GANIL.

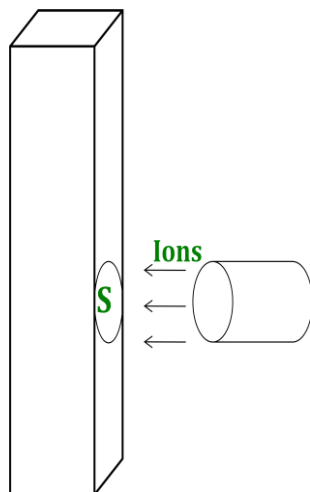


Schéma IV-1 : Schématisation simplifiée de la sortie du faisceau d'ions carbonés et de la fenêtre d'entrée de la cellule d'irradiation.

Le schéma représente la cellule Hellma utilisée au GANIL pour les expériences à température ambiante (voir chapitre III).

La débit de dose \dot{d} est accessible connaissant le TEL des particules dans le solvant irradié, le flux d'ions f (c'est-à-dire le nombre de particules délivrées par unité de temps), la pénétration p de l'ion dans l'échantillon, la surface S irradiée et la masse volumique ρ de la solution irradiée. La dose peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\dot{d} = \frac{\text{Energie totale délivrée}}{\text{Masse irradiée}} = \frac{f \times \text{TEL} \times p}{\rho \times S \times p}$$

La surface irradiée est celle d'un cercle, $S = \pi D^2/4$, avec D le diamètre de ce cercle (9 mm, c'est également la valeur du trajet optique).

Le flux d'ions est une donnée essentielle. Nous avons moyenné la valeur du flux sur toute la durée d'irradiation. Par exemple, la dosimétrie faite à GANIL au cours des expériences menées en septembre 2009 a abouti à une valeur moyenne de 10^8 ions·s⁻¹. Ainsi avec un TEL de 30 eV·nm⁻¹, on trouve $\dot{d} = 7,4$ Gy·s⁻¹. On peut estimer une erreur relative de 10% due principalement à la fluctuation du flux d'ions.

Le dispositif de hachage du faisceau permet d'obtenir un faisceau pulsé avec les caractéristiques suivantes : 1 impulsion de 8 μ s toutes les 90 ms. Cela correspond à 11 impulsions par seconde. La dose par impulsion est donc d'environ 0,7 Gy.

B. La dosimétrie chimique

Ce type de dosimétrie met en jeu un système chimique dans lequel la dose absorbée est déterminée à partir de modifications chimiques induites par le rayonnement ionisant. Le rendement radiolytique du produit formé et mesuré doit être connu. Afin de simplifier les systèmes chimiques utilisés comme dosimètres, la conversion des radicaux est préconisée.

Les dosimètres chimiques les plus utilisés sont à l'état liquide. En effet, deux systèmes chimiques aqueux ont été considérablement étudiés dans le domaine de la radiolyse : le dosimètre de Fricke et le dosimètre de sulfate cérique. Les valeurs de leur rendement sous différents types de rayonnement et dans différentes conditions de pH, de gaz de saturation...etc ont été déterminés.

1. Dosimétrie de Fricke et radiolyse stationnaire

- *Définition et principe*

La dosimétrie chimique employée en radiolyse stationnaire dans le cadre de cette étude est la dosimétrie de Fricke.

Le dosimètre de Fricke est une solution aqueuse aérée composée de 0,4 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ d'acide sulfurique et d'environ $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de sel de Mohr de formule chimique $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auquel est ajouté $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaCl afin de capturer les éventuelles impuretés. La solution de Fricke est une solution acide afin d'éviter la précipitation de composés basiques à base de fer. De par la saturation en air, la concentration en oxygène du système est de $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Tableau IV-1 : Produits chimiques utilisés dans la préparation du dosimètre de Fricke.

Composé	pureté	Fournisseur
Sel de Mohr	/	Merck
Acide sulfurique	99,999%	Sigma-Aldrich
Chlorure de sodium	99,8%	Labosi

Dans le Tableau IV-1 sont indiqués les produits qui ont été utilisés pour préparer les solutions de Fricke.

La dosimétrie de Fricke est basée sur l'oxydation de l'ion ferreux Fe^{2+} en ion ferrique Fe^{3+} , par les différents produits issus de la radiolyse de l'eau. La formation de l'ion ferrique durant le temps d'irradiation est suivie par spectrophotométrie d'absorption UV-visible. En effet, le spectre de Fe^{3+} possède une forte bande d'absorption à 304 nm ($\epsilon = 2160 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25°C^1).

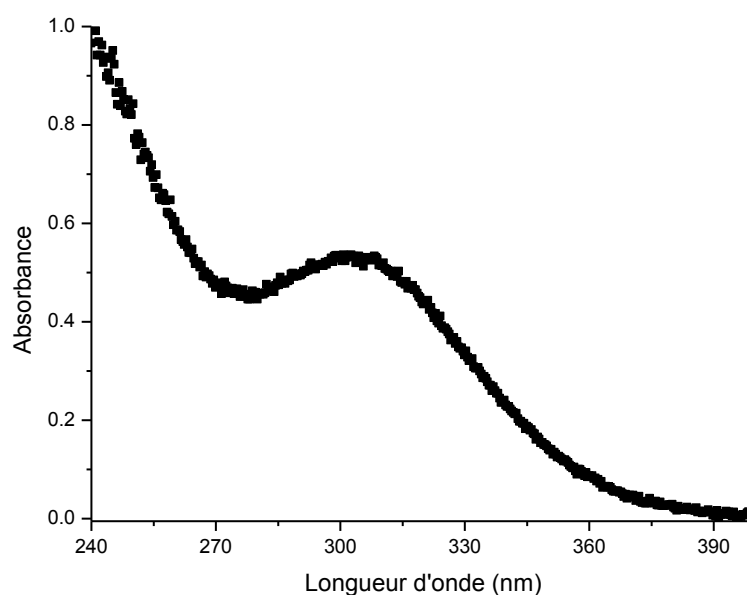


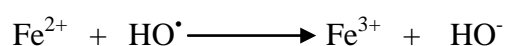
Figure IV-1 : Spectre d'absorption d'une solution de Fricke ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$) après 20 secondes d'irradiation sous rayons X (13 keV).

L'émergence du pic à 304 nm témoigne de la formation du cation ferrique Fe^{3+} lors de la radiolyse de la solution de Fricke. Un exemple de spectre est donné dans la figure IV-1.

- *Schéma réactionnel*

L'irradiation de la solution de Fricke par le rayonnement ionisant engendre comme espèces radiolytiques oxydantes et réductrices à un temps de l'ordre d'une centaine nanosecondes : HO^\bullet , H_2O_2 , e_{aq}^- et H^\bullet .

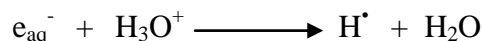
Le radical hydroxyle subsiste dans le système tel quel et peut donc oxyder Fe^{2+} selon la réaction :



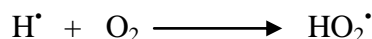
Le peroxyde d'hydrogène, réagit quant à lui avec l'ion Fe^{2+} suivant la réaction :



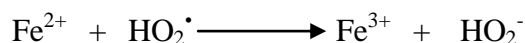
L'électron hydraté est capté très rapidement par les protons pour se transformer en radical H^\bullet :



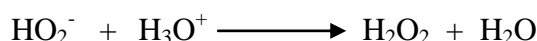
Enfin, le radical hydrogène est converti en radical perhydroxyle, HO_2^\bullet , de par la forte concentration d'oxygène moléculaire dissous au sein du système :



Le radical HO_2^\bullet participe à l'oxydation de l'ion Fe^{2+} en réagissant directement avec cet ion selon la réaction :



L'anion HO_2^- formé est instable en milieu acide et se transforme en peroxyde d'hydrogène qui peut à son tour oxyder un ion ferreux comme vu précédemment :



Le rendement du dosimètre de Fricke, c'est-à-dire le rendement radiolytique de formation de l'ion Fe^{3+} est donc une combinaison de rendements radiolytiques² :

$$G(\text{Fe}^{3+}) = G(\text{HO}^\bullet) + 2G(\text{H}_2\text{O}_2) + 3[(G(\text{H}^\bullet) + G(\text{e}_{\text{aq}}^-)) + 3G(\text{HO}_2^\bullet)]$$

- *Influence du Transfert d'Energie Linéique*

Lorsque le TEL augmente, nous avons vu que les rendements moléculaires augmentent aux dépens des rendements radicalaires (voir chapitre I). Le rendement de formation de Fe^{3+} , exprimé en fonction des rendements des radicaux engendrés lors de l'irradiation du système, s'en trouve donc affecté.

En effet, la réaction de recombinaison des atomes H^\bullet rentre en compétition avec une grande partie des réactions participant à l'oxydation des ions ferreux. De plus ce radical est à l'origine de l'oxydation de trois ions ferreux (voir formule bilan du rendement de l'ion ferrique), $G_{\text{aéré}}(\text{Fe}^{3+})$ diminue donc sensiblement.

Parallèlement, par l'augmentation du TEL, la recombinaison des radicaux hydroxyles en peroxyde d'hydrogène est favorisée. Néanmoins, comme un radical HO^\bullet oxyde un cation Fe^{2+} tandis qu'un H_2O_2 oxyde deux ions ferreux, $G_{\text{aéré}}(\text{Fe}^{3+})$ est par conséquent moins sensible à la disparition de ces radicaux.

Le rendement du dosimètre de Fricke a été intensément étudié sous différents types de rayonnements (voir Tableau IV-2). Dans le cadre de ce travail, il a été utilisé dans des conditions de faible TEL, de TEL élevé, avec un TEL constant ou variable.

Tableau IV-2 : $G(\text{Fe}^{3+})$ utilisé en fonction de la nature et de l'énergie de la particule ionisante.

Rayonnement	Energie en MeV	$G(\text{Fe}^{3+})$ ($10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$)
Photons	0,01	13,7 ³
	0,02	14,3 ³
Electrons	10	16,1 ⁴
Ions carbones	975 (75 MeV/nucléon)	12,5 ⁵
Hélions	70	11,6 *

*Cette valeur a été extrapolée en utilisant les données de la littérature⁶.

En traçant l'évolution de l'absorbance A due aux ions Fe^{3+} ($\epsilon_{304\text{nm}} = 2160 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) en fonction de la durée d'irradiation, en utilisant d'une part la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \times l \times C$$

Et la relation entre la concentration d'une espèce et la dose totale délivrée :

$$C = \rho \times d \times G = \rho \times \dot{d} \times t \times G \quad (\text{en mol} \cdot \text{m}^{-3})$$

Nous obtenons une courbe dont la pente à l'origine a pour équation :

$$A = [\epsilon \times l \times \rho \times G \times \dot{d}] \times t$$

La valeur de la pente de cette droite permet d'accéder au débit de dose de l'expérience. Le débit de dose ne peut être calculé que grâce à la partie linéaire de l'évolution de l'absorbance avec le temps. C'est dans ce domaine que se produisent tous les phénomènes primaires de la radiolyse. L'ajustement linéaire des données expérimentales est alors effectué et permet de connaître la pente de la droite de laquelle est déduite le débit de dose.

- *Différents types de radiolyse stationnaire : un seul protocole*

La dosimétrie en radiolyse stationnaire (photons, ions lourds...) est réalisée avec les mêmes conditions opératoires que celle des échantillons à irradier. La cellule d'irradiation doit être disposée de la même manière devant le faisceau pour les expériences de dosimétrie et pour la radiolyse des échantillons afin de préserver la reproductibilité des expériences.

En l'absence de rayonnement, un spectre de la solution de Fricke est enregistré. Il constitue un spectre de référence. Il permet de visualiser sur les spectres qui vont être ensuite enregistrés sous irradiation, uniquement la formation de Fe^{3+} et donc l'absorption due à cette apparition.

Voici quelques résultats obtenus lors des différentes dosimétries réalisées avec les photons X du synchrotron ESRF, les ions C^{6+} de 975 MeV du GANIL et les hélions de 70 MeV de ARRONAX.

- Dosimétrie de Fricke avec des rayons X de 13 keV

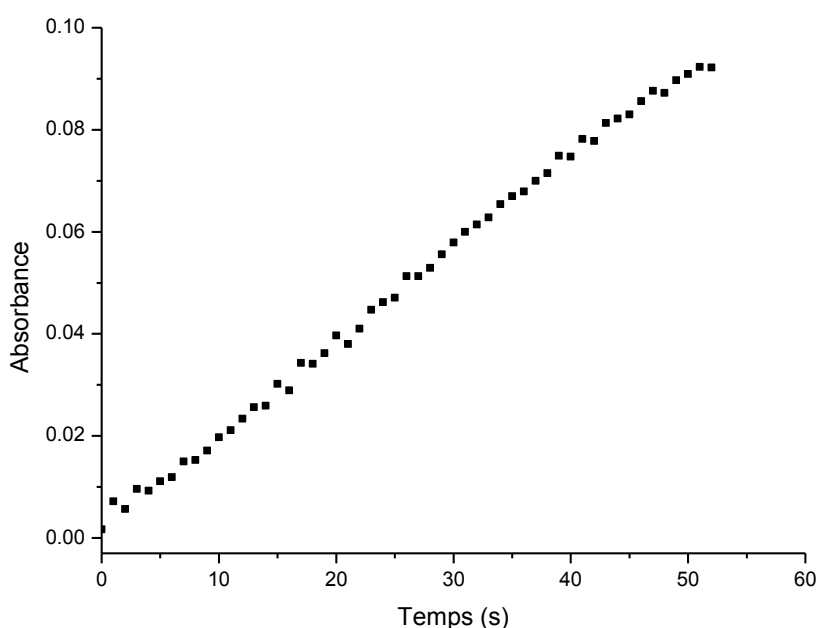


Figure IV-2 : Evolution temporelle de l'absorbance d'une solution de Fricke irradiée avec des rayons X de 13 keV ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$, $\lambda = 304 \text{ nm}$, trajet optique : $300 \mu\text{m}$).

L'évolution de l'absorbance est linéaire pendant plus de 30 secondes. La pente de l'ajustement linéaire donne accès au débit de dose. Cependant, afin de connaître le débit de dose avec précision, il faut connaître l'intensité du faisceau d'électrons qui circulent dans l'anneau de stockage. En effet, il existe une corrélation entre la valeur du débit de dose et l'intensité des électrons circulant dans l'anneau (proportionnalité). Dans toute cette étude, les débits de dose sont corrélés à une certaine valeur d'intensité dans l'anneau qui sera précisée à chaque fois que l'on souhaite comparer des résultats obtenus pour différentes irradiations d'échantillons.

Dans le cas de nos irradiations à temps courts (30 secondes), l'intensité du faisceau de photons ne varie pas durant le temps d'irradiation. D'une expérience à l'autre il faut corriger et normaliser les absorbances relevées.

Dans le cas de l'irradiation de la solution de Fricke présentée sur le Figure IV-3, l'intensité des électrons dans l'anneau est de 0,044 μA , ce qui correspond à un débit de dose de 20 $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ environ.

A l'ESRF, deux types d'irradiation stationnaire ont été réalisés. Le premier consiste à irradier une cellule spectroscopique utilisée en fluorescence (cellule Hellma en quartz suprasil, 1 cm de trajet optique) sans agiter magnétiquement la solution. Le trajet optique correspond dans ce cas à la largeur du faisceau (300 μm) et les phénomènes lents de diffusion prennent de l'importance (les espèces Fe^{3+} formés très rapidement à fort débit de dose n'ont pas le temps de diffuser assez vite et le volume à analyser n'est pas renouvelé totalement). On peut observer dans certains cas une stagnation de l'absorbance relevée alors que la linéarité en fonction du temps devrait être conservée. Le deuxième type d'irradiation consiste à irradier cette même cellule mais en agitant magnétiquement la solution contenue dans celle-ci. Par conséquent les espèces oxydées formées responsables de l'absorbance observée sont diluées dans un volume de solution bien connu et constant pour tous les échantillons.

Ainsi le Tableau IV-3 regroupe les débits de dose obtenus pour des expériences de dosimétrie de Fricke menées sans agitation magnétique.

Tableau IV-3 : Débits de dose en fonction de l'énergie des photons.

Energie (keV)	13	15	17
Débit de dose ($\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$)	20 ± 5	26 ± 4	28 ± 1
I anneau (μA)	0,044	0,044	0,044

Le Tableau IV-4 regroupe les débits de dose calculés pour des solutions de Fricke agitées magnétiquement.

Les valeurs de dose sont alors corrigées par le facteur de dilution F qui correspond au rapport des volumes entre le volume total de solution V_{solution} et la trace du faisceau V_{trace} (volume dans lequel la dose est initialement déposée).

$$F = \frac{V_{\text{sol}}}{V_{\text{trace}}} = \frac{S_{\text{sol}}}{S_{\text{trace}}}$$

Le faisceau a une largeur de 300 μm et une hauteur d'environ 1 mm : $S_{\text{trace}} = 0,3 \text{ mm}^2$.

Le volume de solution irradiée de 1,65 cm^3 . La pénétration dans la cellule étant de 1 cm, on en déduit $S_{\text{sol}} = 165 \text{ mm}^2$.

On trouve $F = 550$.

Tableau IV-4 : Débits de dose en fonction de l'énergie des photons.

Energie (keV)	13,4	14,5
Débit de dose ($\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$)	9 ± 1	13 ± 1
I anneau (μA)	0,031	0,031

Les débits de dose regroupés dans le tableau IV-3 ont été obtenus en septembre 2009 alors que ceux du tableau IV-4 ont été relevés en octobre 2010. En normalisant les débits de dose à une même valeur I de courant dans l'anneau, nous obtenons un débit de dose de $9 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ à 13,4 keV. Cette valeur est à comparer à celle obtenue à 13 keV ($20 \pm 5 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$).

Cette différence peut s'expliquer du fait que les cellules HELLMA utilisées sont différentes. La cellule utilisée en septembre 2009 possède une fenêtre d'entrée des rayons X très fine (voir chapitre III), ce qui peut expliquer que la dose déposée dans la trace est plus importante.

- Dosimétrie de Fricke avec des ions carbone de 975 MeV GANIL

Les expériences de dosimétrie sont très similaires à celles effectuées à l'ESRF en conditions de radiolyse stationnaire sans agitation de la solution. En effet, les ions lourds sont très pénétrants et irradient l'intégralité de la solution traversée. La différence essentielle entre le faisceau du GANIL et celui de l'ESRF est sa section qui peut être dilatée sur toute la cellule.

Une cellule de fluorescence du même type est utilisée (cellule HELLMA en quartz Suprasil, trajet optique : 1 cm). D'après le schéma vu précédemment (section dosimétrie physique), le trajet optique à prendre en compte pour ce système est 0,9 cm (diamètre d'entrée du faisceau d'ions lourds).

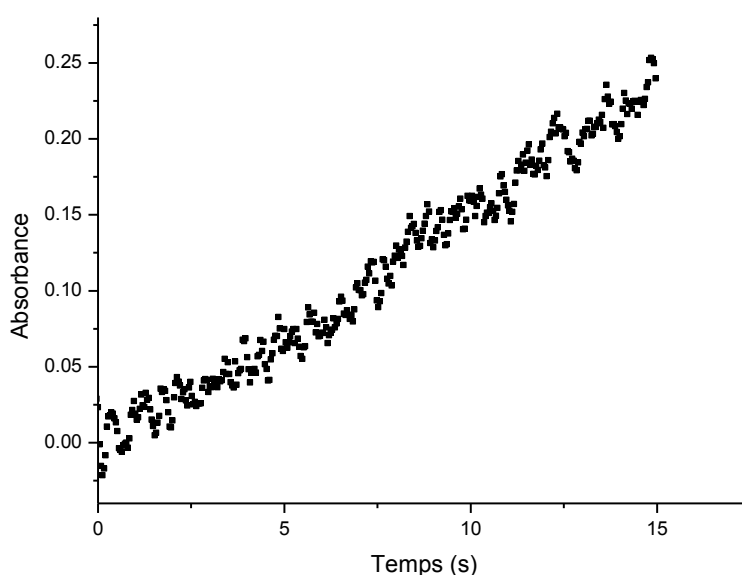


Figure IV-3 : Suivi spectrophotométrique de la solution de Fricke irradiée par des ions C^{6+} de 975 MeV.

L'irradiation est limitée à une dizaine de secondes (Figure IV-4). Durant cette période, l'évolution de l'absorbance est proportionnelle à la durée d'irradiation. La pente de l'alignement linéaire permet d'en déduire une nouvelle fois la valeur du débit de dose :

$$\dot{d} = 7 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$$

Cette valeur est en accord avec la dose obtenue par la méthode physique (avec la cage de Faraday : $\dot{d} = 7,4 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$).

- Dosimétrie de Fricke avec des hélions de 70 MeV

Les hélions sont arrêtés très rapidement dans l'eau. Ils ne parcourent que quelques centaines de μm . La cellule d'irradiation a un diamètre de plusieurs centimètres et contient 70 cm^3 de solution à irradier. Par conséquent cette solution est agitée magnétiquement, les phénomènes de radiolyse se produisant au niveau de la fenêtre d'entrée des ions. L'agitation de la solution rend l'analyse optique possible.

Les solutions de Fricke sont irradiées pendant moins d'une minute afin de ne pas délivrer une trop forte dose et donc d'éviter les phénomènes d'activation (rayonnement γ).

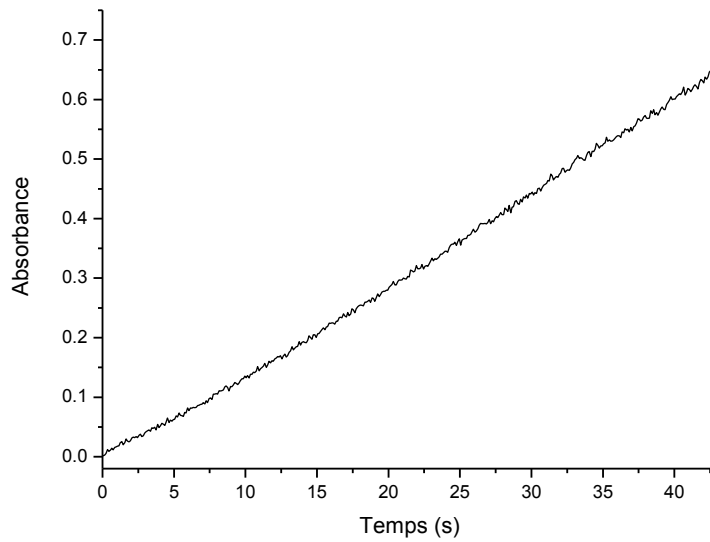


Figure IV-4 : Absorbance des ions Fe^{3+} formés par radiolyse stationnaire au sein de la solution de Fricke en fonction du temps. Irradiation avec des hélions de 70 MeV issus du cyclotron ARRONAX (trajet optique : 1 cm).

L'absorbance augmente avec la durée d'irradiation et est proportionnelle à celle-ci. Une régression linéaire donne la valeur du débit de dose : $\dot{d} = 6 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette valeur doit être corrigée de la dilution apportée par l'agitation :

$$F = \frac{V_{\text{sol}}}{V_{\text{trace}}}$$

Le volume de solution irradiée est de 70 cm^3 . Le faisceau qui pénètre dans la cellule a un diamètre de 6 mm (diamètre du collimateur, voir chapitre III). La pénétration des hélions dans la solution est d'environ 3,7 mm d'après la simulation avec l'outil SRIM⁷.

Le volume de la trace est donc $V_{\text{trace}} = S \times p$ avec S la surface irradiée (c'est un cercle de diamètre 6 mm) et p la pénétration des hélions dans l'eau.

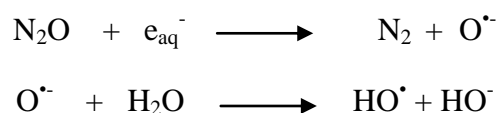
On trouve $F = 495$, ce qui correspond à un débit de dose de $3 \text{ kGy}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le dosimètre de Fricke a été utilisé en milieu aéré pour des TEL constants de 0,3 et 30 eV/nm délivrés par des faisceaux de rayons X et d'ions carbone de 975 MeV. Il a également été utilisé pour connaître la dose délivrée par le faisceau d'hélions de 70 MeV du cyclotron ARRONAX à un TEL moyen (environ $30 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-1}$).

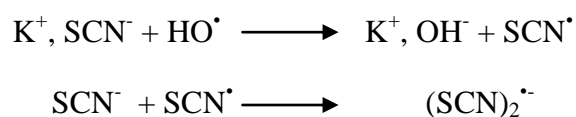
2. Dosimétrie chimique pour la radiolyse pulsée

Une première méthode chimique qui est utilisée en radiolyse pulsée est la dosimétrie au thiocyanate de potassium. C'est une méthode simple pour réaliser une dosimétrie d'un faisceau impulsif. Cette méthode est basée sur la capture du radical hydroxyle par les ions thiocyanates présents en solution⁸. Cette capture aboutit à la formation de l'espèce $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ qui peut être suivie par spectrophotométrie d'absorption. La solution de thiocyanate de potassium (d'une concentration de 10^{-3} M ou 10^{-2} M) est préalablement désaérée avec de l'oxyde nitreux N_2O afin de convertir les électrons hydratés en radicaux hydroxyles. En effet, si les électrons hydratés ne sont pas convertis une fois formés, ils vont réagir immédiatement avec les radicaux hydroxyles et cette réaction entre en compétition avec la capture des radicaux HO^\bullet par SCN^- impossible.

Les réactions chimiques qui se produisent en présence de N_2O sont :



En présence de KSCN :



Le dimère formé, $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$, absorbe dans le domaine du visible. Son absorption maximale se situe vers 475 nm. Les électrons hydratés étant totalement convertis en HO^\bullet par N_2O , le rendement total d'oxydation peut s'écrire :

$$G_{\text{ox}} = G(e_{\text{aq}}^-) + G(\text{HO}^\bullet) \cong 2 G(\text{HO}^\bullet) \text{ lors de l'étape de chimie homogène.}$$

Par définition, la dose totale est exprimée en fonction du rendement et de la concentration du capteur :

$$d = \frac{C}{2\rho G(\text{HO}^\bullet)}$$

avec ρ la masse volumique de la solution irradiée (ici $\rho = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et C la concentration de l'espèce $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$. En utilisant la loi de Beer-Lambert, il en découle que :

$$d = \frac{A}{2\rho \epsilon l G(\text{HO}^\bullet)}$$

Le coefficient d'extinction molaire du dimère thiocyanate est de $7580 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 475 nm ⁹.

Plusieurs expériences de dosimétrie au thiocyanate de potassium ont été réalisées afin de connaître la dose délivrée par le faisceau pulsé d'électrons du LINAC ALIENOR. Pour l'une d'entre elles, la concentration de KSCN utilisée était de $0,01 \text{ M}$. Le trajet optique est de 2 cm (cellule HTHP du laboratoire de radiolyse¹⁰). Les mesures ont été prises à température ambiante afin de garder constant ϵ .

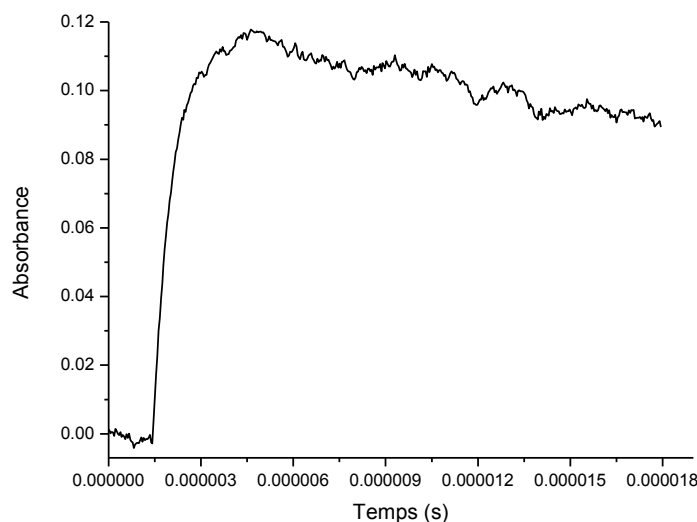


Figure IV-5 : Evolution de l'absorbance à 475 nm d'une solution de KSCN à $0,01 \text{ M}$ irradiée avec les impulsions de 10 ns d'électrons de 10 MeV du LINAC ALIENOR.

La Figure IV-5 montre la cinétique de formation et de disparition du radical $(\text{SCN})_2^{\bullet}$ à 475 nm . Cette espèce apparaît en quelques microsecondes et disparaît au bout de plusieurs dizaines de microsecondes suivant une cinétique de second ordre. En relevant la valeur de l'absorption maximale et en prenant la valeur du rendement du radical hydroxyle lors de l'étape de chimie homogène ($2,7 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$), on obtient la valeur de la dose délivrée par une impulsion : $d = 15 \text{ Gy}$.

Une autre méthode chimique consiste à étudier la cinétique de formation et de disparition de l'électron hydraté dans l'eau pure à température ambiante. Cette méthode a été utilisée afin de connaître la dose délivrée par les impulsions de 10 picosecondes de l'accélérateur ELYSE.

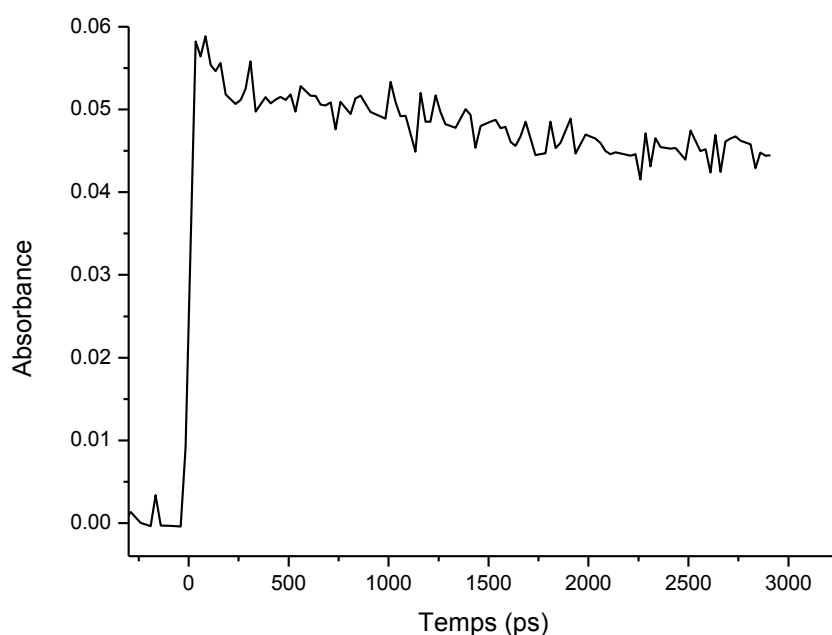


Figure IV-6 : Evolution de l'absorbance à 720 nm d'une solution d'eau pure irradiée avec les électrons de 7 MeV de l'accélérateur ELYSE.

Sur la figure IV-6 est représentée la cinétique de formation et de disparition de l'électron hydraté à 720 nm dans l'eau pure. Dans ces conditions et à cette échelle de temps, il ne peut disparaître qu'en réagissant avec la molécule d'eau dont il est originaire (recombinaison géminée). L'effet de HO^\bullet , H_3O^+ ou même de e_{aq}^- ne se fait sentir que plus tard. L'absorbance observée à 720 nm est totalement due à cette espèce. Comme précédemment, la dose totale s'exprime par la relation :

$$d = \frac{C}{2\rho G(\text{e}_{\text{aq}}^-)} = \frac{A}{2\rho \epsilon l G(\text{e}_{\text{aq}}^-)}$$

D'après la figure, on constate que l'électron hydraté est formé au bout de plusieurs dizaines de picosecondes, durant l'étape primaire. La valeur du rendement de l'électron durant cette étape est de $4,4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$. Le coefficient d'extinction molaire de l'électron hydraté à 720 nm est de $19000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

L'absorbance maximale est de 0,06. Cela correspond à une dose par impulsion de 24 Gy.

En conclusion, la dosimétrie aussi bien que la quantification de la concentration des produits formés est essentielle dans la détermination du rendement de formation. C'est en effet une grandeur qui caractérise un unique type d'expériences. Elle dépend de plusieurs facteurs qui

sont extrinsèques à la nature et à l'énergie du faisceau, comme par exemple la position de la cellule d'irradiation. La dose peut être optimisée à tout moment en améliorant la focalisation du faisceau de particules. La dose sera ainsi plus élevée et il sera donc plus aisé de détecter les espèces transitoires par absorption transitoire.

II. La capture du radical hydroxyle par l'ion bromure en radiolyse stationnaire

Il a été démontré que le radical HO^\bullet peut être très spécifiquement et rapidement capturé par les anions halogène X^- (Cl^- , Br^- ou I^-). Cette capture conduit à la formation de radicaux stables à durée de vie longue qui peuvent être facilement détectés par des techniques de spectroscopie d'absorption transitoire ou stationnaire. Cette méthode permet de créer un lien intéressant entre le rendement d'oxydation de l'ion bromure et le rendement du radical hydroxyle. Ainsi, la radiolyse de solutions concentrées en halogénure a été intensément étudiée dans le passé afin de mieux comprendre les effets directs (concentration supérieure à 2 M) mais aussi pour capturer les radicaux HO^\bullet directement dans les grappes d'ionisation. Cependant, le mécanisme de réaction de l'anion X^- est très complexe et implique de nombreuses réactions et équilibres. Beaucoup de ces réactions ont des constantes de vitesse proches des valeurs de celles contrôlées par la diffusion et se produisent durant la phase hétérogène dans les grappes. Le schéma réactionnel est bien complexe et limite l'application de ces systèmes dans le cas de la capture directe dans les grappes puisqu'il contient des réactions réversibles dans le temps susceptibles de se produire.

A. Produits chimiques et préparation

Les solutions aqueuses sont préparées en utilisant de l'eau ultra pure provenant d'un appareil Milli-Q (résistivité à 25°C : 18,2 M Ω ·cm). Les produits chimiques sont utilisés tels qu'ils ont été reçus, sans étape de purification supplémentaire :

Tableau IV-5 : Produits chimiques utilisés.

Produit chimique	Pureté/dilution	Fournisseur
HBr	62% (dilution)	Sigma-Aldrich
NaBr	99,5% (pureté)	Sigma-Aldrich

Le pH des différentes solutions a été mesuré grâce une électrode de pH de la marque Orion (électrode 9107WMMD). L'incertitude sur la mesure du pH est de 0.1. L'acide bromhydrique est un acide fort, ce qui est confirmé par les valeurs de pH mesurées.

Tableau IV-6 : Valeur de pH en fonction de la concentration en HBr et NaBr.

Composé	Concentration (M)	Densité (g/cm ³)	pH
HBr	0,0001	1,00	4
HBr	0,001	1,00	3
HBr	0,01	1,00	2
HBr	0,05	1,00	1,3
HBr	0,1	1,00	1,0
HBr	0,3	1,01	0,5
HBr	0,5	1,02	0,3
HBr	0,6	1,03	0,2
HBr	0,9	1,05	0
NaBr	0,01	1,00	6
NaBr	0,1	1,00	6
NaBr	0,5	1,02	6
NaBr	0,6	1,03	6

Pour les études en milieu saturé en argon/diazote, dioxygène ou protoxyde d'azote, les échantillons sont dégazés grâce à un bullage d'une trentaine de minutes. Ce bullage se poursuit durant les irradiations.

Tableau IV-7 : Pureté des gaz utilisés lors des expériences de radiolyse de HBr ou NaBr.

Gaz de saturation	Pureté	Fournisseur
Argon	99,998%	Messer
Diazote	99,995%	Messer
O ₂	99,995%	Messer
N ₂ O	99,98%	Messer

Puisqu'il existe un équilibre entre les espèces Br₂ et Br₃⁻, ces deux espèces sont présentes en solution dès que Br₃⁻ est produit par oxydation. Les proportions de chaque espèce sont données en fonction de la concentration initiale en ions bromures dans le Tableau IV-8.

Tableau IV-8 : Proportions de Br₂ et Br₃⁻ en solution en fonction de la concentration en Br⁻.

Br ⁻ (M)	% Br ₃ ⁻	% Br ₂
0,1	61,7	38,3
0,3	82,8	17,2
0,6	90,6	9,4
0,9	93,6	6,4

Les pourcentages des deux dernières colonnes ont été obtenus en utilisant la valeur de la constante d'équilibre¹¹ entre Br_3^- et Br_2 ($K = 16,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

B. Bilan global de l'oxydation radiolytique de l'ion bromure par le radical hydroxyle

Nous cherchons ici à mieux comprendre les effets de quelques paramètres physicochimiques comme la concentration en capteurs, le pH, le TEL, la nature du gaz de saturation, sur le mécanisme d'oxydation de l'ion bromure à température ambiante.

Le mécanisme réactionnel est bien maîtrisé dans le cas de la radiolyse stationnaire γ et à un pH neutre¹². L'utilisation de solutions concentrées en acide bromhydrique va nous permettre d'étudier le mécanisme d'oxydation à un pH très faible pour des concentrations comprises entre 1 mM et 1 M.

La grandeur qui nous intéresse est le rendement d'oxydation, G_{ox} , de l'ion bromure. Or Br_3^- , qui est un produit stable et visible à 266 nm, est le maillon final de la chaîne d'oxydation de Br^- sous rayonnement. Nous présentons donc ici le suivi du spectre d'absorption de l'ion tribromure au cours d'une irradiation faite avec plusieurs types de rayonnement.

Comme pour les expériences de dosimétrie de Fricke, la pente à l'origine de la courbe représentant l'évolution temporelle de l'absorbance en fonction du temps a pour équation :

$$A = [\varepsilon \times l \times \rho \times G(\text{Br}_3^-) \times \dot{d}] \times t$$

La dosimétrie donne accès à la valeur du débit de dose \dot{d} . Par conséquent la seule inconnue dans cette équation est $G(\text{Br}_3^-)$.

De plus, la formule qui permet d'exprimer G_{ox} en fonction de $G(\text{Br}_3^-)$ a été abordée dans le chapitre II :

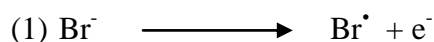
$$G_{\text{ox}} = 2[G(\text{Br}_3^-) + G(\text{Br}_2)].$$

1. L'oxydation radiolytique de l'ion bromure avec un rayonnement X

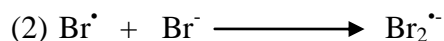
Il s'agit ici d'étudier l'influence de l'énergie des photons sur le système chimique. Le TEL des rayons X de quelques dizaines de keV est de 0,3 eV/nm. Il est semblable au TEL des électrons accélérés à plusieurs MeV d'un LINAC.

Puisque le seuil d'ionisation de l'élément brome est de 13,47 keV¹³, nous avons choisi de travailler à des énergies proches de ce seuil. En travaillant à des énergies supérieures à 13,47 keV, il est même possible d'étudier l'effet direct du rayonnement. En effet à une énergie

supérieure à 13,47 keV on peut supposer que les rayons X sont assez énergétiques pour interagir avec le soluté et entraîner des ionisations directes :



L'atome Br formé peut réagir avec un ion bromure pour donner $\text{Br}_2^{\bullet -}$:



De plus l'électron éjecté lors de l'ionisation de Br^- est assez énergétique pour ioniser des molécules d'eau. Ces réactions ne se produisent que dans le cas d'un effet direct de l'irradiation. Si ces réactions se produisent, les doses sont surestimées et il faut les corriger en prenant en compte ces réactions.

Les expériences menées visent à irradier les solutions de HBr en utilisant des énergies E au-dessous et au-dessus du seuil d'ionisation de 13,47 keV. Nous avons choisi respectivement 13 et 17 keV d'une part et 13,4 et 14,5 keV pour d'autres séries d'expériences.

Une grande variété de solutions de HBr a été irradiée avec des rayons X.

Tableau IV-9 : Solutions de HBr irradiées avec des rayons X.

Br^- (M)	Gaz saturant	Concentration gaz (10^{-3} M)
0,1	O_2 (air)	0,248
0,1	N_2	1,29
0,1	N_2O	24,9
0,3	O_2 (air)	0,245
0,3	O_2 (sat)	1,28
0,3	N_2	1,28
0,3	N_2O	24,7
0,6	O_2 (air)	0,241
0,6	O_2 (sat)	1,28
0,6	N_2	1,25
0,6	N_2O	24,5
0,9	O_2 (air)	0,237

Les valeurs concernant la solubilité des gaz en fonction de la concentration en sel sont calculées en utilisant le modèle proposé par Hermann¹⁴.

- *Résultats en sondant le volume d'interaction « rayons X-solution »*

Les premières expériences ont été menées avec une cellule Hellma dont l'épaisseur de la fenêtre d'entrée a été réduite ($< 1\text{mm}$, voir le montage chapitre III). Le trajet optique correspond à la largeur du faisceau de rayons X : $300\text{ }\mu\text{m}$.

Nous présentons d'abord les résultats détaillés et obtenus pour une solution d'acide bromhydrique à 0,1 M saturée de protoxyde d'azote N_2O pour convertir les e_{aq}^- et H^\bullet en HO^\bullet .

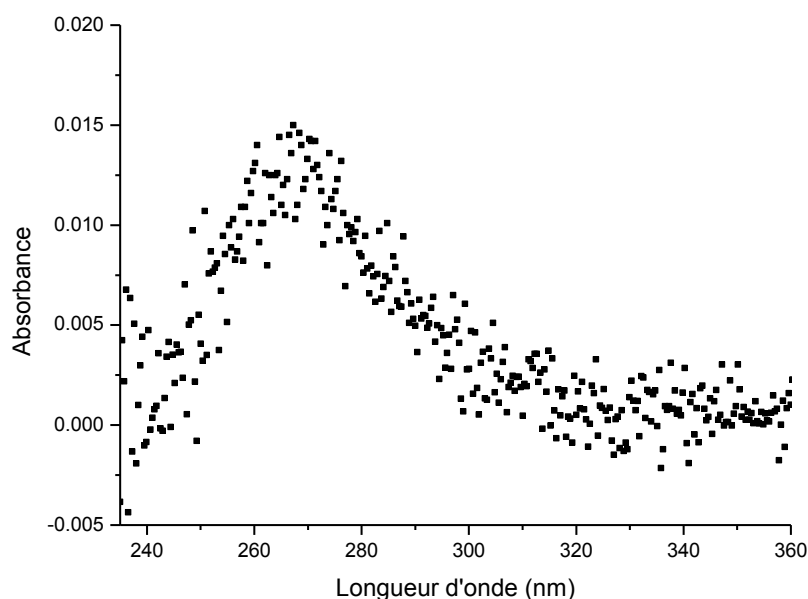


Figure IV-7 : Spectre d'absorption d'une solution aérée d'acide bromhydrique (0,1 M) après 10 secondes d'irradiation avec des rayons X de 13 keV.

Comme le montre la Figure IV-7, après quelques secondes d'irradiation avec des rayons X, une intense bande d'absorption vers 266 nm apparaît. Cette bande correspond à la formation de l'espèce stable Br_3^- et augmente en intensité avec le temps d'irradiation, au fur et à mesure que la dose augmente. Or nous savons que Br_2 se forme également et qu'il est en équilibre avec Br_3^- . Connaissant le coefficient d'extinction molaire de Br_2 à 266 nm¹⁵ ($47 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), on en déduit que l'absorbance à cette longueur d'onde est exclusivement due à l'espèce Br_3^- . Le spectre correspond à l'ion tribromure qui est assez stable au point de s'accumuler dans la cellule d'irradiation.

On relève ensuite la valeur du maximum d'absorption à 266 nm au cours du temps, lors de l'irradiation (Figure IV-8). En traçant l'évolution de l'absorbance en fonction du temps, on obtient une courbe dont la pente à l'origine (lorsque l'irradiation commence) contient l'information sur le rendement de formation de Br_3^- :

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{t=0} = \rho \times \varepsilon \times l \times \dot{d} \times G(Br_3^-)$$

Avec ρ la masse volumique de la solution d'étude ($\rho = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour $\text{HBr} = 0,1 \text{ M}$), ε le coefficient d'extinction molaire de Br_3^- ($40900 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 266 nm), l le trajet optique (ici $300 \mu\text{m}$) et \dot{d} le débit de dose du faisceau de rayons X (à 13 keV , $d = 20 \pm 5 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$).

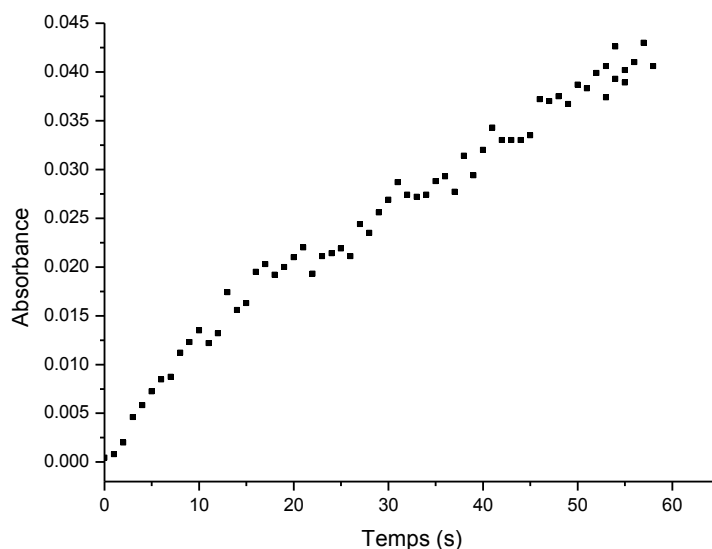


Figure IV-8 : Evolution temporelle de l'absorption à 266 nm d'une solution aérée d'acide bromhydrique ($0,1 \text{ M}$) irradiée avec des rayons X de 13 keV .

La pente à l'origine obtenue ici par ajustement linéaire sur les 10 premières secondes d'irradiation permet d'obtenir la valeur du rendement de formation de l'ion tribromure et donc du rendement d'oxydation de l'ion bromure.

La figure IV-9 montre la formation de l'ion tribromure au cours d'irradiation avec des X de 13 et 17 keV sous différentes atmosphères saturantes (air, N_2 , N_2O), toujours pour une concentration en HBr de $0,1 \text{ M}$.

Les doses déposées et déterminées avec le dosimètre de Fricke sont celles données précédemment : $20 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ à 13 keV et $28 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ à 17 keV pour une intensité de l'anneau de l'ESRF de $0,044 \mu\text{A}$.

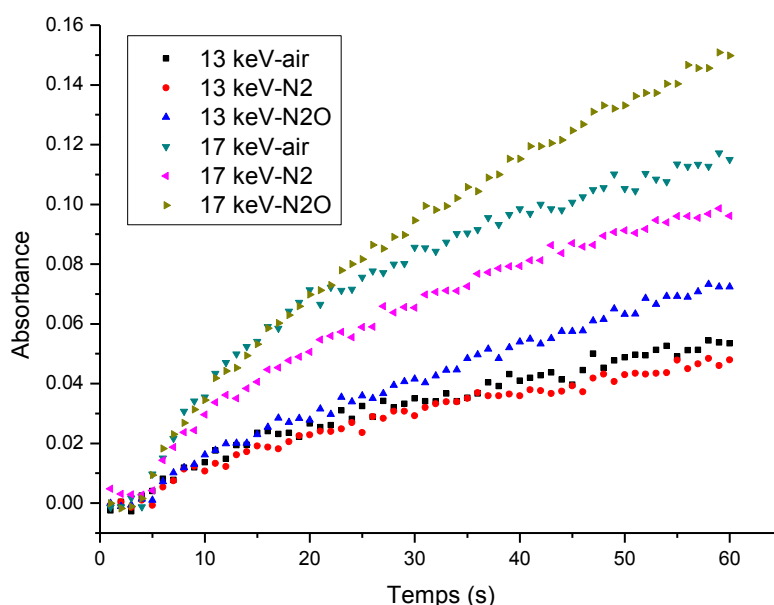


Figure IV-9 : Formation de Br_3^- en fonction du temps d'irradiation avec des rayons X de 13 et 17 keV pour trois atmosphères saturantes : air, N_2 , N_2O . $C_{\text{HBr}} = 0,1 \text{ M}$.

Pour toutes les cinétiques de Br_3^- , les courbes sont normalisées à une même intensité de photons dans l'anneau afin de les superposer.

On constate qu'à 17 keV les concentrations de l'ion tribromure produit sont plus fortes qu'à 13 keV. Cela est dû au débit de dose plus important atteint pour les rayons X de 17 keV. De plus, la saturation en N_2O favorise la formation de Br_3^- . L'oxygène de l'air semble aussi avoir un effet positif sur la formation de l'ion tribromure.

On peut remarquer sur la Figure IV-9 qu'il est difficile d'obtenir des valeurs correctes de la pente à l'origine. Cela est dû à l'échantillonnage limité à un point par seconde mais aussi au fort débit de dose.

La forme des courbes à temps plus long (60 s) pose ainsi problème : on n'observe pas véritablement de saturation de l'absorbance. Cette forme s'apparenterait plus à un phénomène de diffusion. En effet, l'analyse de l'absorbance se fait sur le volume d'interaction entre l'axe de propagation du faisceau X et le faisceau de lumière blanche d'analyse collimaté. Ce volume étant très petit, moins d'un millimètre de haut et 0,3 mm d'épaisseur. Le recouvrement de ces faisceaux devient alors très sensible (alignement optique difficile) aux fluctuations et vibrations mais aussi à la diffusion des espèces à long terme (mouvement brownien).

Les rendements d'oxydation déterminés sont rassemblés dans les trois tableaux (IV-10 à IV-12) pour les trois concentrations de HBr : 0,1 ; 0,3 et 0,6 M.

Tableau IV-10 : Rendements^{i, ii} d'oxydation de Br⁻ sous irradiation X pour une concentration de HBr de 0,1 M.

HBr 0,1 M	13 keV			17 keV		
Gaz de saturation	air	N ₂	N ₂ O	air	N ₂	N ₂ O
G(Br ₃ ⁻) (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹)	0,9	0,7	0,9	1,6	1,3	1,3
G _{ox} 10 ⁻⁷ (mol·J ⁻¹)	2,9	2,3	2,9	5,0	4,2	4,3

Tableau IV-11 : Rendements d'oxydation de Br⁻ sous irradiation X pour une concentration de HBr de 0,3 M.

HBr 0,3 M	13 keV			17 keV		
Gaz de saturation	air	N ₂	N ₂ O	air	N ₂	N ₂ O
G(Br ₃ ⁻) (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹)	1,6	1,20	1,4	2,2	2,1	2,2
G _{ox} 10 ⁻⁷ (mol·J ⁻¹)	3,8	2,9	3,3	5,2	5,0	5,4

Tableau IV-12 : Rendements d'oxydation de Br⁻ sous irradiation X pour une concentration de HBr de 0,6 M.

HBr 0,6 M	13 keV			17 keV		
Gaz de saturation	air	N ₂	N ₂ O	air	N ₂	N ₂ O
G(Br ₃ ⁻) (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹)	3,2	2,6	2,7	3,4	3,1	4,1
G _{ox} 10 ⁻⁷ (mol·J ⁻¹)	7,1	5,6	6,0	7,6	6,9	9,0

On note qu'il y a des différences importantes sur les valeurs de rendement d'oxydation lorsque l'on change les conditions de concentration de HBr, d'atmosphère de saturation et d'énergie du faisceau incident. L'augmentation de la concentration initiale de Br⁻ fait que la capture de HO[•] se fait de plus en plus tôt dans la durée de vie de HO[•], donc en se rapprochant du rendement initial de HO[•].

ⁱ Pour les calculs de rendements concernant les solutions dont la concentration en HBr est supérieure à 0,1 M, il faut tenir compte de la valeur de la masse volumique.

ⁱⁱ Incertitudes : 10% (répétabilité des expériences : bonne).

- *Résultats sous agitation de la solution*

Les énergies envisagées sont toujours situées autour de l'énergie seuil d'ionisation de Br : 13,4 et 14,5 keV.

La cellule d'irradiation est une cellule Hellma qui a été décrite dans le chapitre III et dans le paragraphe sur la dosimétrie abordée précédemment. Cette cellule contient un volume de solution de 1,65 cm³. Ce volume est constant pour l'ensemble des irradiations et est agité constamment sous irradiation.

La Tableau IV-13 rappelle la dosimétrie obtenue dans ces conditions. Les valeurs de débit de dose sont ramenées au volume de la zone où se fait le dépôt d'énergie.

Tableau IV-13 : Rappel de doses déterminées dans les conditions d'agitation de la solution de HBr sous irradiation.

Energie (keV)	13,4 keV	14,5 keV
$G(\text{Fe}^{3+}) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$	13,9	14,0
\dot{d} avec dilution ($\text{mGy} \cdot \text{s}^{-1}$)	16	24
\dot{d} ($\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$)	9 ± 1	13 ± 1
I (μA)	0,031	0,031

La Figure IV-10 présente une solution de HBr (0,3 M) irradiée avec des rayons X d'une énergie de 13,4 keV, sous le seuil d'ionisation de Br.

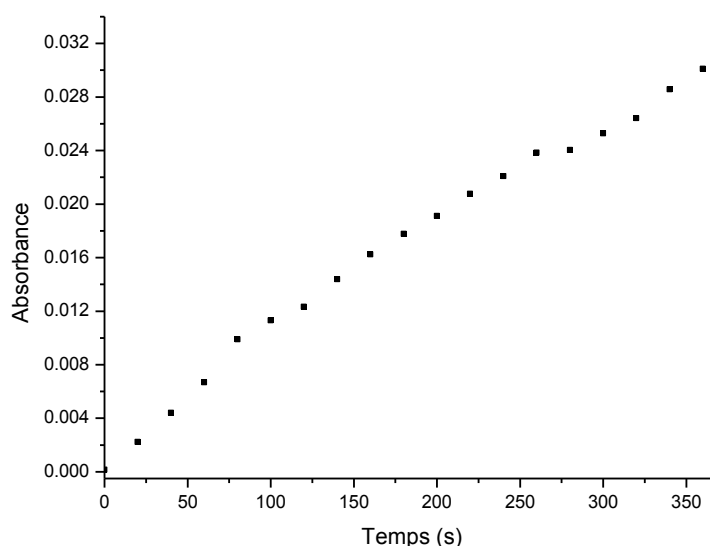


Figure IV-10 : Evolution temporelle de l'absorption à 266 nm d'une solution d'acide bromhydrique (0,3 M) saturée en oxygène moléculaire irradié avec des rayons X de 13,4 keV.

La croissance de la cinétique d'accumulation de Br_3^- étant devenue pratiquement linéaire, la pente à l'origine de la formation de Br_3^- est plus aisément estimée.

Les figures IV-11 et IV-12 répertorient l'ensemble des productions de Br_3^- à deux énergies de rayonnement X à 13,4 keV et 14,5 keV pour deux concentrations initiales de HBr et trois types de saturation en gaz (O_2 , N_2 , N_2O).

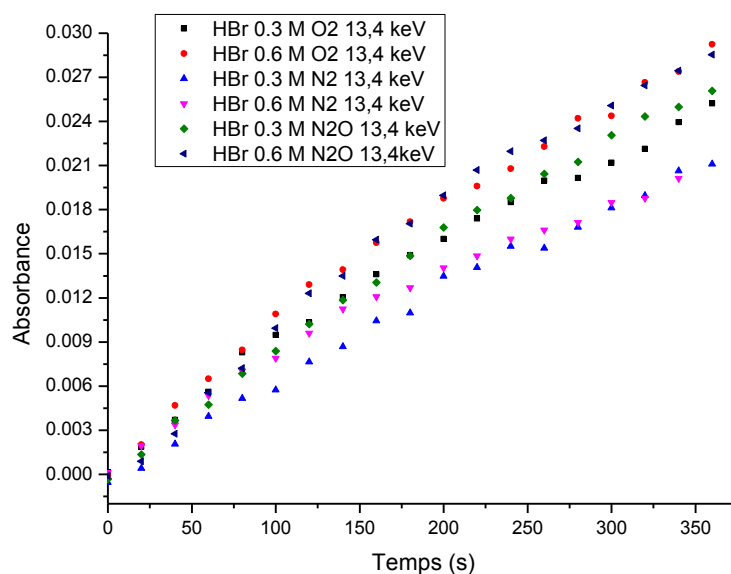


Figure IV-11 : Evolution temporelle de l'absorption à 266 nm de différentes solutions d'acide bromhydrique irradiées avec des rayons X de 13,4 keV sous différentes atmosphères.

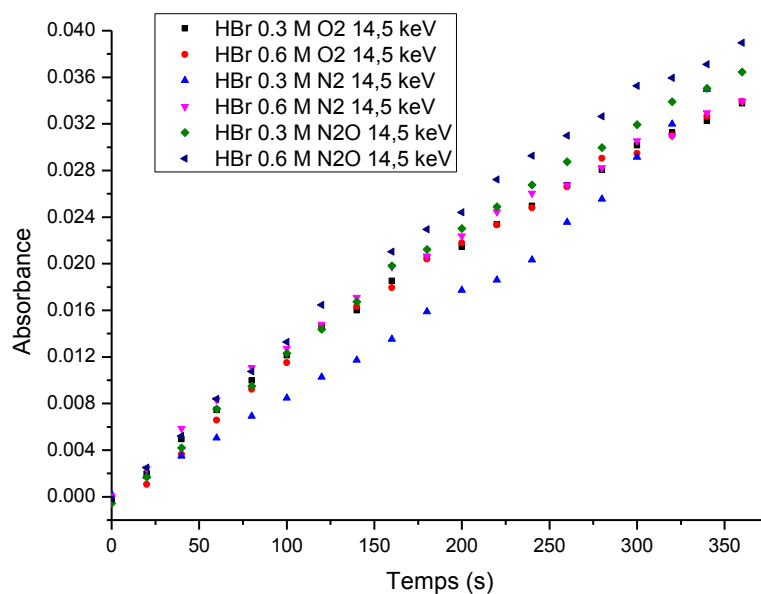


Figure IV-12 : Evolution temporelle de l'absorption à 266 nm de différentes solutions d'acide bromhydrique irradiées avec des rayons X de 14,5 keV sous différentes atmosphères.

Nous observons que quel que soit le gaz saturant la solution, lorsque la concentration initiale en Br^- augmente, l'absorbance due à la formation de Br_3^- augmente à un temps t donné, c'est-à-dire à une même dose fixée. Par exemple à 13,4 keV, au bout de 100 secondes d'irradiation (dose totale reçue par l'ensemble de la solution : 1,6 Gy), l'absorbance d'une solution de 0,3 M de HBr saturée en O_2 est de 0,0095 alors qu'elle est de 0,0109 pour une solution de 0,6 M de HBr saturée en O_2 .

Cette augmentation d'absorbance peut s'expliquer par deux raisons. La première est évidente et s'explique par la connaissance de l'équilibre entre Br_2 et Br_3^- . En augmentant la concentration initiale en Br^- , cet équilibre est déplacé vers la formation de Br_3^- , ce qui explique en partie cette hausse de l'absorbance due exclusivement à Br_3^- à 266 nm. La deuxième raison vient de l'augmentation du pouvoir de capture due à l'augmentation de la concentration du capteur en solution. Pour juger de cet apport seulement, il faut travailler avec les valeurs du rendement d'oxydation de Br^- (cf au Tableau IV-14).

Tableau IV-14 : Rendementⁱ radiolytique de formation de Br_3^- et rendement global d'oxydation de Br^- pour deux concentrations initiales de HBr (0,3 et 0,6 M).

A 13,4 keV	HBr 0,3 M			HBr 0,6 M		
Gaz de saturation	O_2	N_2	N_2O	O_2	N_2	N_2O
$G(\text{Br}_3^-)$ ($10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$)	1,5	1,2	1,3	1,6	1,2	1,6
G_{ox} ($10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$)	3,5	2,8	3,1	3,4	2,7	3,6

Distinguons les différents cas de saturation en gaz.

***Système saturé en O_2** : le G_{ox} est similaire pour les concentrations de 0,3 et 0,6 M (soit 3,4-3,5 $\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$).

Mais au bout d'une longue irradiation (6 minutes) on constate que l'absorbance de la solution à 0,3 M de HBr saturée en O_2 est de 0,025 alors qu'elle est de 0,029 pour une solution de 0,6 M de HBr saturée en oxygène moléculaire. Ceci montre que des phénomènes plus lents se produisent et favorisent l'oxydation radiolytique de l'ion bromure.

A temps court, il existe une compétition entre les réactions $\text{H}^\bullet + \text{O}_2$ et $\text{H}^\bullet + \text{Br}^-$. La réaction avec O_2 prédomine à cette concentration en HBr de 0,3 M et sous une atmosphère saturée en O_2 . HO_2^\bullet est formé préférentiellement et peut détruire Br_2^\bullet et Br_3^- .

ⁱ Expériences reproductibles, barre d'erreur de l'ordre de 5%.

A 0,6 M, la concentration en Br^- augmente, donc son pouvoir de capture augmente. Mais la concentration en H_3O^+ augmente donc H^\bullet est formé plus tôt et réagit plus vite avec O_2 pour donner HO_2^\bullet qui va réduire les espèces oxydées de l'ion bromure. Ce sont des phénomènes de compensation qui expliquent que G_{ox} soit similaire pour les deux concentrations envisagées.

***Système saturé en N_2** : G_{ox} est similaire pour les concentrations 0,3 et 0,6 M (soit $2,7\text{-}2,8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$). Ce sont des valeurs plus faibles que celles obtenues en milieu saturé sous O_2 (baisse de 20% pour les deux concentrations).

De plus, après 6 minutes d'irradiation, l'absorbance relevée à 266 nm pour les solutions de HBr à 0,3 et 0,6 M est identique : environ 0,021.

Le pouvoir de capture est plus important à 0,6 M mais les réactions de réduction des espèces oxydées de Br^- sont elles aussi plus rapides.

Les phénomènes d'oxydation qui se produisent à long terme dans le cas d'une saturation sous O_2 ne se produisent pas sous une atmosphère inerte. On entrevoit que O_2 joue un autre rôle en solution acide.

***Système saturé en N_2O** : le rendement d'oxydation à 0,6 M HBr est plus important qu'à 0,3 M (hausse de 20%). Le pouvoir de capture augmente et le milieu est complètement oxydant dès le début de l'irradiation : une faible partie des électrons hydratés est convertie en HO^\bullet par N_2O , la majeure partie des électrons hydratés est convertie en H^\bullet par H_3O^+ et est ensuite convertie en HO^\bullet grâce à la présence de N_2O . Cette dernière réaction est lente mais semble avoir lieu en milieu acide¹⁶. Elle est accélérée avec l'augmentation de la concentration en capteur H_3O^+ .

Au bout de 6 minutes d'irradiation, l'absorbance est à 0,026 pour 0,3 M et 0,0285 pour 0,6 M. L'écart est plus faible que pour la saturation sous O_2 .

A 0,3 M, le rendement sous N_2O plus faible que sous O_2 . A 0,6 M, le rendement sous N_2O plus élevé que sous O_2 .

Même si les écarts sont relativement faibles, ils restent significatifs. Ainsi la capture ne permet pas d'expliquer cette évolution. Tout semble se jouer dans les compétitions entre les réactions : H^\bullet et O_2 , H^\bullet et Br^- , H^\bullet et N_2O .

Il est intéressant de regarder l'influence de l'énergie sur le système chimique. D'abord à 14,5 keV, au-dessus de seuil d'ionisation, les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV-15.

Tableau IV-15 : Rendementsⁱ d'oxydation de Br⁻ avec des rayons X de 14,5 keV.

A 14,5 keV	HBr 0,3 M			HBr 0,6 M		
Gaz de saturation	O ₂	N ₂	N ₂ O	O ₂	N ₂	N ₂ O
G(Br ₃ ⁻) (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹)	1,3	0,9	1,3	1,4	1,4	1,3
G _{ox} (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹)	3,2	2,1	3,2	3,0	3,0	3,0

***Système saturé en O₂** : on observe les mêmes rendements d'oxydation ($3,0-3,2 \times 10^{-7}$ mol·J⁻¹). A long terme (6 minutes d'irradiation), l'absorbance obtenue est la même pour les deux concentrations de Br⁻ : 0,034 ; il n'y a pas d'effet de capture ni d'acidité.

Les rendements semblent inchangés avec la concentration. La capture de HO[•] est plus rapide mais il y a plus de H[•] libres formés rapidement. Il se produit là aussi un phénomène de compensation entre les vitesses d'apparition et de disparition de l'ion tribromure.

***Système saturé en N₂** : Les valeurs de rendement dans le cas d'un barbotage de N₂ semblent être faibles. Les G_{ox} à 0,3 M sont en effet bien inférieurs à ceux obtenus pour les autres atmosphères.

***Système saturé en N₂O** : des G_{ox} similaires sont obtenus à 0,3 et 0,6 M. Au bout de 6 minutes d'irradiation, l'absorbance est à 0,036 pour 0,3 M de HBr et elle est de 0,039 pour 0,6 M de HBr. On observe la même augmentation qu'à une énergie de 13,4 keV (+ 10% environ).

Tableau IV-16 : Rendementsⁱⁱ d'oxydation de Br⁻ avec des rayons X de 13,4 et 14,5 keV sous différentes atmosphères.

G _{ox} (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹)	HBr 0,3 M			HBr 0,6 M		
Gaz	O ₂	N ₂	N ₂ O	O ₂	N ₂	N ₂ O
13,4 keV	3,5	2,8	3,1	3,4	2,7	3,6
14,5 keV	3,2	2,1	3,2	3,0	3,0	3,0

Au bilan et quand on ajoute les valeurs des rendements pour l'énergie 13,4 keV, il n'y a pas de réel effet quantifiable du passage de l'énergie seuil ; donc pas d'effet direct aux concentrations envisagées de 0,3 et 0,6 M. Il n'y a pas non plus d'effet du gaz de saturation et de la concentration initiale de Br⁻. Cela tendrait à dire que, dans la barre d'erreur commune (de l'ordre de 5%), les effets de capture attendus de Br⁻ sur HO[•] sont compensés par le pH qui

ⁱ Expériences reproductibles, barre d'erreur de l'ordre de 5%.

impose des captures efficaces de e_{aq}^- et produit du HO_2^\bullet empêchant l'accumulation de Br_2^\bullet et donc de Br_3^- .

Tableau IV-17 : Comparaison des deux méthodes de détermination de G_{ox} .

$G_{ox} (10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1})$	HBr 0,1 M			HBr 0,3 M			HBr 0,6 M		
Gaz	O ₂ (air)	N ₂	N ₂ O	O ₂ (sat)	N ₂	N ₂ O	O ₂ (air)	N ₂	N ₂ O
13,4 keV agitation	/	/	/	3,5	2,8	3,1	3,4	2,7	3,6
13 keV sans agitation	2,9	2,3	2,9	3,8	2,9	3,3	7,1	5,6	6,0

Dans le Tableau IV-17 est collecté l'ensemble des G_{ox} obtenus à une énergie de rayons X de 13-13,4 keV, énergie sous le seuil d'ionisation de Br. Sont alors comparées les deux méthodes que nous avons utilisées :

- 1- la solution n'est pas renouvelée devant le faisceau de photons X et l'analyse en spectroscopie d'absorption se fait directement dans le volume d'interaction entre les photons X et la solution,
- 2- la solution est agitée et l'analyse spectroscopique se fait dans un plus gros volume.

On n'observe pas de variation significative entre les méthodes pour les concentrations 0,1 (non agitée)-0,3 M et 0,6 M (agitée). Par contre, à 0,6 M, sans agitation et dans le cas d'un sondage direct du volume d'interaction, G_{ox} est pratiquement doublé. Il semble que l'analyse de la forte production de Br_3^- dans le petit volume d'interaction soit perturbée par un effet lié aux rayons X de 13 keV. Cet accroissement de G_{ox} apparaît aussi à 17 keV dans les mêmes conditions. Ceci n'est donc pas lié à la dose déposée : ce n'est donc pas une surproduction de Br_3^- . Ceci n'est pas non plus lié à l'énergie seuil.

L'absorbance de la solution à 266 nm continue d'augmenter, preuve que la formation de l'ion tribromure se poursuit mais celle-ci est ralentie. En effet, dans le volume d'interaction, il semble se produire un phénomène d'épuisement en ions bromure. Dans le volume d'irradiation, les ions bromure sont plus rapidement transformés en Br_3^- pour des solutions concentrées en HBr (concentration proche de la molarité). La capture est trop rapide par rapport à la diffusion des Br^- . Le volume d'irradiation, qui est très petit, n'est pas approvisionné assez rapidement en Br^- . On observe une saturation de la solution en Br_3^- qui n'est pas négligeable.

2. L'oxydation radiolytique de l'ion bromure avec des ions lourds

- *Irradiation avec les ions carbone du cyclotron du GANIL*

Les irradiations sur le cyclotron du GANIL ont été réalisées avec des ions carbone de 975 MeV (75MeV/u). Le TEL de ces particules dans la cellule d'irradiation est pratiquement constant et égal à $30 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-1}$. Le trajet optique est de 0,9 cm. La solution n'est pas agitée.

Nous travaillons avec les mêmes concentrations et gaz de saturation que celles utilisées pour le rayonnement X de l'ESRF. Les débits de dose déterminés précédemment sont, rappelons-le, de $7 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ (mesuré avec Fricke) ; $7,4 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ (par comptage).

L'espèce qui nous intéresse est toujours l'ion tribromure. En observant la formation *in situ* de cette espèce (Figure IV-13) au cours du temps par spectrophotométrie d'absorption (Figure IV-14), on peut remonter au rendement d'oxydation de l'ion bromure.

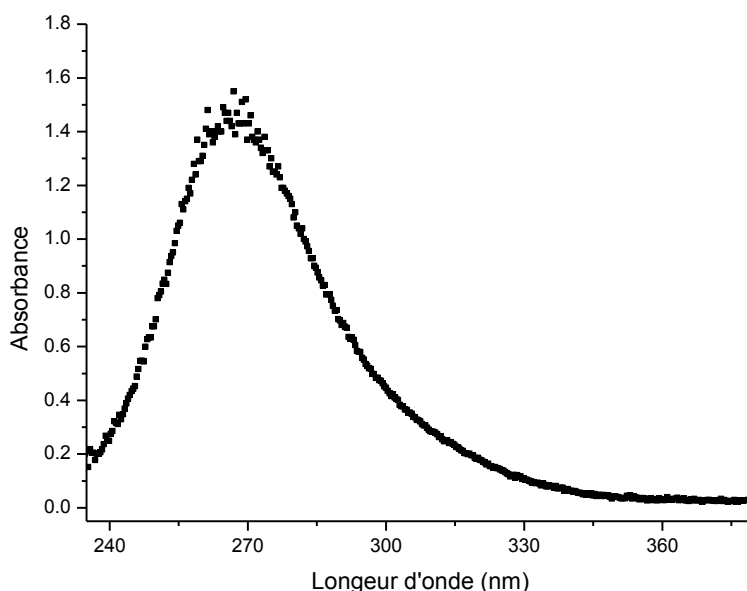


Figure IV- 13 : Spectre d'absorption d'une solution aérée de HBr (0,3 M) irradiée avec des ions carbone de 975 MeV.

L'absorbance de Br_3^- augmente clairement avec la dose d'irradiation. La connaissance du coefficient d'extinction molaire à 266 nm permet de déduire la concentration C d'ions Br_3^- pour un temps d'irradiation t à partir de la densité optique au palier (pente à l'origine de la courbe $A = f(t)$).

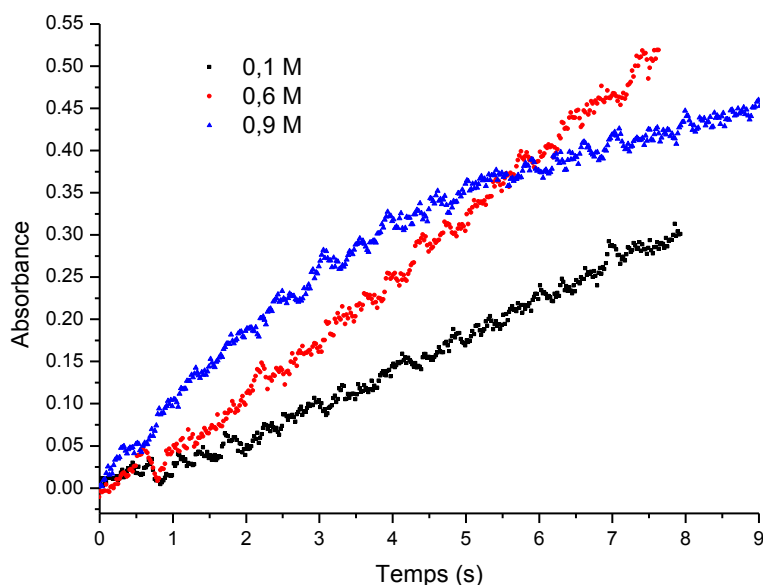


Figure IV- 14 : Cinétique d'absorption de différentes solutions aérées de HBr à 266 nm. Irradiation avec des ions $^{12}\text{C}^{6+}$ de 975 MeV.

Tableau IV-18 : Rendementsⁱ d'oxydation de Br^- dans des solutions de HBr aérées. Irradiation avec des ions C^{6+} de 975 MeV.

HBr (M)	0,1	0,3*	0,6	0,9
$G(\text{Br}_3^-) (10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1})$	1,6	2,2	2,6	3,6
$G_{\text{ox}} (10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1})$	5,0	5,3	5,8	7,7

*Le débit de dose était de $32 \pm 3 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ et une cellule d'irradiation différente avec un trajet optique de 3 mm a été utilisée pour cette mesure.

En augmentant la concentration initiale en acide bromhydrique, le rendement d'oxydation radiolytique de Br^- augmente. Il augmente de près de 55% entre 0,1 et 0,9 M. Puisque la concentration en capteurs est de plus en plus élevée, il est normal d'obtenir des rendements d'oxydation de plus en plus importants. Cependant, le pouvoir de capture ne permet pas d'expliquer à lui seul cet écart.

On observe une perte de linéarité rapide de l'absorbance à une concentration de HBr de 0,9 M (à peine 2 secondes d'irradiation soit 14 Gy). Les expériences réalisées avec les solutions de HBr à 0,1 M et 0,6 M montrent que la linéarité est conservée pendant plus de 7 secondes (voir figure IV- 14) ce qui correspond à une dose totale d'environ 50 Gy. Par conséquent, la perte de linéarité à 0,9 M peut s'expliquer de la même façon que lors des expériences effectuées

ⁱ Expériences reproductibles, barre d'erreur de l'ordre de 5%.

avec des rayons X sans agiter la solution. Il se produit un phénomène d'épuisement en ions bromure dans le volume irradié.

Nous avons voulu également nous intéresser à l'effet du gaz de saturation sur ce système chimique irradié avec des ions carbone. Les expériences ont été menées avec des solutions aérées et désaérées sous argon ou N₂O.

Tableau IV-19 : Rendementsⁱ d'oxydation de Br⁻ pour des solutions de HBr à 0,1 M irradiées sous différentes atmosphères avec des ions C⁶⁺ de 975 MeV.

HBr 0,1 M	air	Argon	N ₂ O
G(Br ₃ ⁻) (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹)	1,6	1,3	1,6
G _{ox} (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹)	5,0	4,2	5,0

Les rendements d'oxydation obtenus en milieu aéré ou saturé en N₂O sont identiques. On peut donc une fois de plus souligner le caractère oxydant de ces deux atmosphères. L'oxygène moléculaire et le protoxyde d'azote semblent favoriser le rendement de formation de l'ion bromure.

En milieu désaéré par contre, le rendement d'oxydation est 15% plus faible que celui obtenu pour les solutions aérées et saturées en N₂O. Une atmosphère inerte semble être légèrement défavorable à l'oxydation radiolytique de Br⁻.

Nous avons ensuite voulu étudier l'effet de l'augmentation de la concentration initiale en HBr sur ces mêmes rendements d'oxydation.

Tableau IV-20 : Rendementsⁱⁱ d'oxydation de Br⁻ pour des solutions de HBr à 0,6 M irradiées sous différentes atmosphères avec des ions C⁶⁺ de 975 MeV.

HBr 0,6 M	Air	Argon	N ₂ O
G(Br ₃ ⁻) (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹)	2,6	2,4	2,4
G _{ox} (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹)	5,8	5,3	5,3

Avec l'augmentation de la concentration initiale en capteurs, les rendements d'oxydation augmentent. Cette augmentation est plus ou moins significative suivant le gaz saturant. Par exemple en milieu aéré, le G_{ox} augmente de plus de 15% pour une concentration en HBr passant de 0,1 à 0,6 M alors qu'en milieu saturé en N₂O cette hausse est à peine supérieure à 5%. Ainsi pour une concentration de HBr à 0,6 M, le rendement d'oxydation en milieu aéré est légèrement supérieur à celui obtenu en milieu saturé avec du protoxyde d'azote.

ⁱ Expériences reproductibles, barre d'erreur de l'ordre de 5%.

On constate également qu'à plus fortes concentrations en ions bromures et en ions hydroniums, le rendement d'oxydation de Br^- en milieu inerte est pratiquement équivalent à celui calculé dans le cas des solutions aérées ou saturées en N_2O .

- *Irradiation avec les hélions du cyclotron ARRONAX*

Les solutions d'étude sont irradiées avec des hélions de 70 MeV. Dans le cadre de ces irradiations, nous parlerons de TEL moyen puisque la cellule d'irradiation fait plusieurs centimètres de diamètre et que les hélions parcourent moins d'un millimètre dans la solution. Le pic de Bragg étant situé dans la solution, le TEL n'est pas constant. La solution est agitée.

Le TEL moyen est de $30 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-1}$, TEL similaire aux ions carbone de 975 MeV utilisés sur le cyclotron du GANIL. Le débit de dose était de $3 \text{ kGy}\cdot\text{s}^{-1}$.

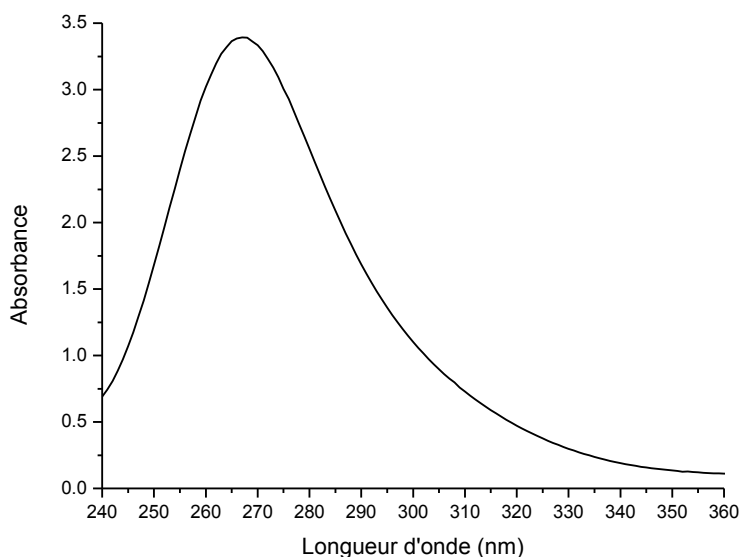


Figure IV- 15 : Spectre d'absorption d'une solution aérée de HBr 0,9 M irradiée avec des hélions de 70 MeV.

La bande intense à 266 nm de Br_3^- (Figure IV-15) est suivie au cours du temps pendant l'irradiation avec les hélions de 70 MeV.

La Figure IV-16 présente des accroissements linéaires de l'absorbance sur 20 secondes d'irradiation, pour quatre concentrations initiales de HBr.

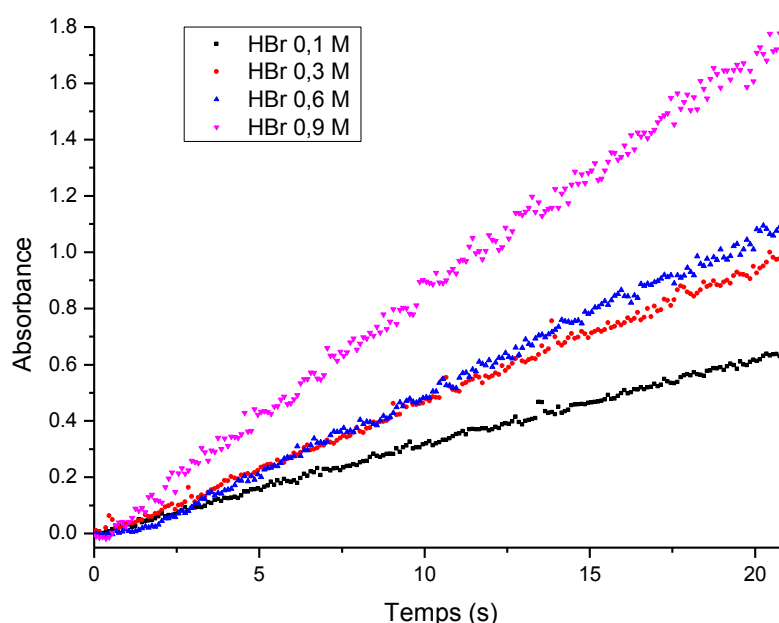


Figure IV- 16 : Evolution temporelle du spectre d'absorption de différentes solutions aérées de HBr à 266 nm.

Tableau IV-21 : Rendementsⁱ d'oxydation de Br⁻ obtenus pour des solutions aérées irradiées avec des hélions de 70 MeV.

HBr (M)	0,01	0,05	0,1	0,3	0,6	0,9
G(Br ₃ ⁻) (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹)	0,2	0,8	1,2	1,8	2,3	3,4
G _{ox} (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹)	1,5	1,9	3,7	4,4	5,0	7,3

Le Tableau IV-21 montre que le rendement d'oxydation de l'ion bromure est pratiquement multiplié par 2 en passant de la concentration de 0,1 et 0,9 M. La capture chimique semble ici jouer son rôle. La production de Br₃⁻ est linéaire sur plus de 20 secondes (pour une dose totale supérieure à 120 Gy). Le volume irradié est agité et l'analyse optique se fait dans un volume beaucoup plus grand ; il n'y a pas d'épuisement en ions bromures. La production de Br₃⁻ n'est pas limitée par les phénomènes de diffusion.

Les valeurs de rendements sont légèrement plus faibles que celles obtenus avec les ions carbonés de 975 MeV.

Distinguons une nouvelle fois les différents cas de saturation en gaz.

ⁱ Expériences reproductibles, barre d'erreur de l'ordre de 5%.

Tableau IV-22 : Rendementsⁱ d'oxydation de Br⁻ en conditions aérée et désaérée. Solutions irradiées avec des hélions de 70 MeV.

HBr (M)	G _{ox} (Br ⁻) (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹) air	G _{ox} (Br ⁻) (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹) argon
0,1	3,7	2,0
0,6	5,0	3,8

En aéré, comme en désaéré, le Tableau IV-22 montre que G_{ox} augmente avec la concentration initiale de HBr. Les rendements sont plus faibles en milieu désaéré, mais avec l'augmentation de la concentration initiale en HBr, les écarts de valeur entre les G_{ox} en milieu aéré et ceux obtenus en milieu désaéré sont plus faibles.

Puisque la capture seule du radical hydroxyle par les ions bromures ne permet pas d'expliquer les valeurs importantes de G_{ox}, nous nous sommes également intéressés à l'effet de la concentration en H₃O⁺, c'est-à-dire l'effet de l'acidité sur le mécanisme. Nous avons donc irradié avec ces hélions de 70 MeV des solutions de NaBr à pH naturel (pH proche de 6).

Tableau IV-23 : Rendementsⁱⁱ d'oxydation de Br⁻ en condition aérée. Irradiation avec des hélions de 70 MeV de solutions de HBr et NaBr.

G _{ox} (10 ⁻⁷ mol·J ⁻¹)	0,1 M	0,6 M
NaBr	1,3	1,8
HBr	3,7	5,0

A même concentration en ions bromures, le G_{ox} observé pour les solutions de NaBr est pratiquement divisé par 3 par rapport au G_{ox} relevé pour les solutions de HBr.

L'acidité du milieu semble effectivement jouer un rôle important dans le mécanisme d'oxydation radiolytique de l'ion bromure.

ⁱ Expériences reproductibles, barre d'erreur de l'ordre de 5%.

III. Discussions : Influence du gaz de saturation et du pH sur le mécanisme d'oxydation

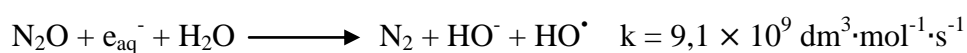
Lors des irradiations, les particules ionisantes réagissent majoritairement avec les molécules de solvant de par leur plus grande probabilité de rencontre. La concentration des molécules de solvant est bien plus importante que celle du soluté.

Dans un premier temps, les espèces formées par radiolyse sont susceptibles de réagir selon des réactions d'oxydoréduction en tant qu'oxydants (HO^\bullet et H_2O_2) ou réducteurs (e_{aq}^- et H^\bullet). Ces espèces diffusent ensuite dans le volume de solution et rencontrent d'autres molécules de solvant ou de solutés pour former d'autres produits dépendant directement de l'atmosphère considérée : Air/ O_2 , N_2/Ar , N_2O .

Il est intéressant de décrire le rôle du gaz de saturation. Le gaz de saturation permet la conversion des radicaux primaires en un seul type de radical secondaire.

La radiolyse de l'eau génère approximativement la même quantité d'espèces oxydantes et réductrices. Il est cependant envisageable de convertir la totalité des radicaux formés soient en espèces oxydantes, soient en espèces réductrices. Nous présentons ici quelques exemples de conversion de radicaux primaires.

L'une des conversions les plus utilisées est celle de l'électron hydraté en radical hydroxyle. En présence de protoxyde d'azote¹⁷ :



Puisque la concentration de N_2O dissous dans l'eau est de $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, l'interconversion est achevée au bout d'une cinquantaine de nanosecondes.

Quant à la réaction entre N_2O et l'atome d'hydrogène, celle-ci est plus lente :

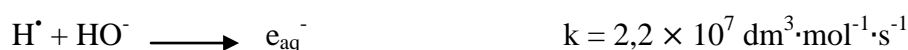


Cette réaction est bien plus lente. Des expériences au laboratoire¹⁶ nous ont permis de déterminer une valeur proche de la constante de vitesse de Czapski et Peled¹⁸.

En milieu neutre, H^\bullet est formé dans de plus faibles quantités que l'électron hydraté. Cet apport d'espèces oxydantes par la conversion de H^\bullet est négligeable comparé à celle de l'électron hydraté. Cependant, en milieu acide, les électrons hydratés étant convertis en H^\bullet

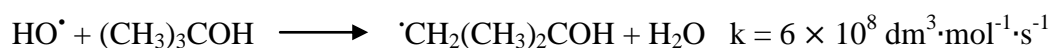
plus rapidement, cette réaction prend plus d'ampleur et la conversion de H^\bullet par N_2O est majoritaire.

La conversion de HO^\bullet en électron hydraté n'est pas très bien maîtrisée car elle nécessite des conditions expérimentales bien plus complexes (pH élevé, pression en hydrogène nécessaire : 100 atm)



Ces 2 réactions sont lentes et montrent à quel point il est difficile de convertir tous les atomes H^\bullet primaires.

Lors d'études sur l'électron hydraté, il convient de convertir les radicaux hydroxyyles présents en solution et susceptibles de réagir avec l'électron hydraté trop rapidement en espèces beaucoup moins réactives. L'ajout d'alcool permet cela grâce à la formation de radicaux hydroxyalkyles. Ce sont des espèces réductrices bien moins réactives que l'électron hydraté. Elles ne réagissent donc pas à la même échelle de temps. Parmi les alcools utilisés, le 2-méthyl-2-propanol (ou *tert*-butanol) fait figure de candidat idéal à la capture de HO^\bullet par ses propriétés spectroscopiques adéquates (absorption très faible dans l'UV). Il n'interfère pas avec les mesures d'absorption faites dans ce domaine d'étude.



A. Solutions acides aérées ou saturées en O_2

Nous nous intéressons au cas des solutions acides aérées ou saturées en oxygène moléculaire.

Tout d'abord il est important de connaître la solubilité de ce gaz suivant la concentration en HBr :

Tableau IV-24 : Solubilité de l'oxygène moléculaire dans les solutions de HBr.

HBr (M)	0	0,1	0,3	0,6	0,9
O_2 air (mM)	0,25	0,248	0,245	0,241	0,237
O_2 sat (mM)	1,3	1,29	1.28	1.25	1.23

Comme le montre le Tableau IV-24, la solubilité de l'oxygène moléculaire diminue de 5% dans la gamme de concentrations d'étude [0-0,9 M]. Par la suite, nous négligerons cette variation.

1. Schéma réactionnel en présence d'oxygène moléculaire

Dans la gamme de concentration utilisée de HBr, nous ne constatons pas de modifications au niveau du bilan de la décomposition de l'eau.

Le Tableau IV-25 y présente les principales réactions d'intérêt les plus rapides en milieu acide et en présence d'oxygène.

Tableau IV-25 : Principales réactions de la radiolyse de l'eau en milieu acide et en présence de O₂.

Réactifs	k (dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	Temps de capture* HBr 0,1M	Temps de capture* HBr 0,3M	Temps de capture* HBr 0,6M	Temps de capture* HBr 0,9M
e _{aq} ⁻ + H ⁺	2,3 × 10 ¹⁰	435 ps	145 ps	72 ps	48 ps
H [•] + O ₂	2,1, × 10 ¹⁰	194 ns	194 ns	194 ns	194 ns
		37 ns (O ₂ sat)	37 ns (O ₂ sat)	37 ns (O ₂ sat)	37 ns (O ₂ sat)
H [•] + Br ⁻	3,3 × 10 ⁷	300 ns	100 ns	50 ns	34 ns
Br ⁻ + HO [•]	1,1 × 10 ¹⁰	910 ps	300 ps	150 ps	100 ps
BrOH ^{•+} + H ⁺	4,4 × 10 ¹⁰	230 ps	76 ps	38 ps	25 ps
Br [•] + Br ⁻	1,2 × 10 ¹⁰	830 ps	280 ps	140 ps	93 ps

* : le temps de capture est défini comme l'inverse du produit kC

D'après les valeurs de temps de capture du tableau, on constate que les électrons hydratés issus de la radiolyse de l'eau sont très rapidement convertis en atomes d'hydrogène. Par conséquent, le milieu acide aéré est constitué, environ quelques centaines de picosecondes après l'irradiation, de radicaux oxydants (HO[•]) et réducteurs (H[•]), présents en des proportions équivalentes et en très grandes quantités qui dépendent de la dose.

Devenir du radical HO[•] ?

Le Tableau IV-25 nous montre que la réaction de capture de HO[•] par Br⁻ est largement prépondérante par rapport aux autres réactions. Elle se produit à une échelle inférieure à la nanoseconde en considérant la gamme de concentrations sélectionnée. La réaction de

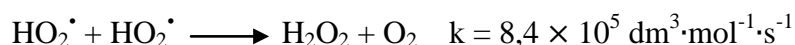
recombinaison de HO^\bullet ou encore la réaction entre H^\bullet et HO^\bullet se fait à des échelles de temps bien plus longues. Une très petite quantité de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est tout de même formée.

Par conséquent, le radical HO^\bullet est capturé majoritairement par Br^- pour former BrOH^\bullet . En milieu acide, BrOH^\bullet réagit ensuite avec H_3O^+ pour donner Br^\bullet . Br^\bullet réagit avec un ion Br^- pour donner $\text{Br}_2^{\bullet-}$ qui est le précurseur de Br_3^- .

Devenir du radical H^\bullet ?

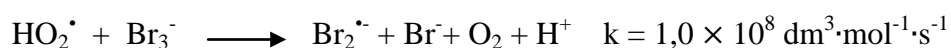
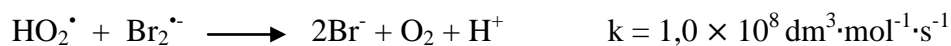
Les atomes H^\bullet présents en solution à l'échelle subnanoseconde et provenant de la conversion des électrons hydratés en milieu acide peuvent réagir avec plusieurs espèces : l'oxygène moléculaire et Br^- .

Dans le cas de la réaction avec O_2 , l'espèce formée est le radical perhydroxyle HO_2^\bullet . Cette espèce se dismute¹⁹ avec un autre radical HO_2^\bullet pour donner H_2O_2 :



Cette réaction est lente mais est favorisée du fait du grand nombre de radicaux HO_2^\bullet en solution. La majorité des atomes d'hydrogène sont captés par O_2 .

Le radical HO_2^\bullet réagit également avec les formes oxydées de Br^- :



Ces réactions^{20, 21} contribuent à diminuer le rendement d'oxydation de Br^- au cours du temps.

Dans le cas de la réaction avec Br^- , l'espèce HBr^\bullet est formée. Cette réaction a été très peu étudiée et la constante de vitesse de cette réaction n'est pas connue avec précision. En 1972, Draganic lui a attribué la valeur²² de $3,3 \times 10^7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ alors qu'en 1993 les travaux de Bartels et Mezyk ont abouti à une valeur de k plus faible²³ : $1,7 \times 10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans notre étude, nous avons choisi la valeur obtenue par Draganic car elle semble mieux expliquer les valeurs de rendement d'oxydation observées.

Dans notre gamme de concentrations étudiées, les réactions entre H^\bullet et O_2 et entre H^\bullet et Br^- sont en compétition. L'augmentation de la concentration initiale en HBr favorise doublement la réaction entre H^\bullet et Br^- : les atomes H^\bullet sont formés plus rapidement lors de la conversion des électrons par H_3O^+ et la concentration du réactif Br^- augmente. Pour des concentrations en

HBr supérieures à 0,6 M, que la solution soit aérée ou saturée en oxygène, la réaction entre H^\bullet et Br^- devient plus rapide que celle entre H^\bullet et O_2 .

Dans le cas d'une solution saturée en oxygène (concentration en O_2 : 1,3 mM), la réaction entre H^\bullet et O_2 est davantage favorisée, ce qui n'est pas favorable à l'oxydation radiolytique de Br^- . En effet l'ajout d'oxygène accélère la vitesse de cette réaction. Il faut une concentration initiale de 0,6 M en ions bromures pour que les vitesses de ces deux réactions soient pratiquement équivalentes. Dans le cas d'une solution aérée, il faut seulement 0,1 M en ions bromures pour avoir des vitesses de réaction équivalentes. Le choix de nos conditions expérimentales permet aux deux réactions de se faire, surtout si on considère une irradiation sur une échelle de temps plus longue (quelques secondes pour la plupart des expériences).

Pour n'importe quel type de rayonnement, et pour des solutions de HBr à différentes concentrations, on constate que l'intensité de la bande d'absorption à 266 nm est bien plus sensible à la concentration en HBr que dans le cas des solutions saturées en protoxyde d'azote.

Tableau IV-26 : G_{ox} obtenus lors de l'irradiation avec des hélions de 70 MeV de différentes solutions aérées de HBr.

HBr (M)	0,01	0,05	0,1	0,3	0,6	0,9
$G(Br_3^-) 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$	0,2	0,8	1,2	1,8	2,3	3,4
$G_{ox} 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$	1,5	1,9	3,7	4,4	5,0	7,3

Le rendement de formation de Br_3^- lors de l'irradiation avec des hélions de 70 MeV est pratiquement triplé au augmentant la concentration en HBr de 0,1 à 0,9 M ce qui correspond à un rendement d'oxydation doublé.

Tableau IV-27 : Comparaison des G_{ox} obtenus en milieux aéré et saturé en N_2O lors de l'irradiation avec des ions carbone de 975 MeV de solutions de HBr.

$G_{ox} 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$	Air	N_2O
HBr 0,1 M	5,0	5,0
HBr 0,6 M	5,8	5,3

On trouve un rendement d'oxydation un peu plus sensible à la concentration en HBr pour les solutions aérées.

En milieu saturé en N_2O , le milieu est oxydant. Les seuls radicaux présents sont HO^\bullet et H^\bullet , ce dernier étant converti en HO^\bullet par N_2O . Par ailleurs, on obtient globalement les mêmes rendements en solution saturée que sous N_2O , ce qui témoigne là aussi d'un milieu très

oxydant. En milieu aéré, les espèces présentes sont les radicaux hydroxyles et les atomes d'hydrogène également. A la vue de la valeur de rendement d'oxydation en milieu aéré, il convient de faire l'hypothèse que les atomes d'hydrogène participent à l'oxydation de Br^- . Et puisque la présence d'oxygène est la seule différence entre les deux types de dégazage, nous pouvons envisager un mécanisme d'oxydation dans lequel interviendrait l'oxygène dissous en solution.

2. Le rôle de l'acidité

Afin de savoir si la chimie de l'atome H^\bullet est influencée par la concentration en Br^- ou en H^+ , il est intéressant de discuter des résultats obtenus lors de l'irradiation de solutions neutres de NaBr à 0,1 M et 0,6 M.

Tableau IV-28 : Comparaison des G_{ox} obtenus en milieu aéré lors de l'irradiation avec des hélions de 70 MeV de solutions de HBr et de NaBr.

$G_{\text{ox}}(\text{Br}^-) (10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1})$	NaBr	HBr
0,1 M	1,3	3,7
0,6 M	1,8	5,0

A même concentration en ions bromures, le rendement d'oxydation pour des solutions de HBr est 3 fois plus important que celui pour des solutions de NaBr. Ces résultats témoignent du rôle clé du contre-ion, ce qui revient ici à souligner le rôle clé de l'acidité.

De plus, en observant l'allure des cinétiques avec des solutions de NaBr, on remarque que pour une solution neutre aérée de 0,6 M, l'absorbance augmente de manière linéaire avec la durée d'irradiation. Cette linéarité dure plusieurs dizaines de secondes. Cependant, pour une solution neutre aérée de 0,1 M, l'absorbance augmente beaucoup moins rapidement avec la durée d'irradiation. L'évolution est linéaire sur à peine 10 secondes. A partir de ce temps d'irradiation, c'est-à-dire à partir d'une certaine dose, les processus de destruction de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ et Br_3^- ralentissent fortement l'oxydation. Cette diminution du rendement de formation de Br_3^- et donc du rendement d'oxydation de Br^- n'est pas autant visible pour la solution d'acide bromhydrique de même concentration (0,1 M), preuve qu'il y a beaucoup moins d'espèces réductrices dans un milieu acide aéré.

Avec des solutions de NaBr à pH neutre, les espèces radiolytiques présentes sont HO^\bullet , e_{aq}^- (majoritaires) et H^\bullet (minoritaire).

Tableau IV-29 : Réactions importantes en milieu neutre.

Réactifs	Constantes de vitesse k (dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	Temps de capture à 0,1 M (NaBr)	Temps de capture à 0,6 M (NaBr)
e _{aq} ⁻ + H ⁺	2,3 × 10 ¹⁰	30 μs	30 μs
e _{aq} ⁻ + O ₂	2,3 × 10 ¹⁰	175 ns	175 ns
Br ⁻ + HO [•]	1,1 × 10 ¹⁰	0,9 ns	0,15 ns

A pH proche de 6, les électrons hydratés ne sont plus captés par H⁺. Cette réaction est trop lente. La concentration en H⁺ n'est que de 10⁻⁶ M, ils sont captés au bout de plusieurs dizaines de microsecondes. Les électrons sont alors capturés par l'oxygène dissous dans la solution pour former O₂^{•-} qui est un réducteur. Cette formation se produit au bout d'une centaine de nanosecondes.

Ils réagissent également avec HO[•] ce qui contribue à diminuer le rendement d'oxydation de Br⁻. Cependant la majeure partie des radicaux HO[•] réagissent avec Br⁻ à une échelle de temps bien plus courte (inférieure à la nanoseconde).

A plus long terme, quand les concentrations en Br₂^{•-} et Br₃⁻ deviennent importantes, les électrons réagissent avec ces formes oxydées de Br⁻ et ces réactions tendent aussi à diminuer le rendement d'oxydation de Br⁻ :



En augmentant la concentration initiale en Br⁻, la réaction entre Br⁻ et HO[•] est accélérée. Les radicaux hydroxyles réagissent davantage avec Br⁻ qu'avec e_{aq}⁻. Le pouvoir de capture est plus important, ce qui peut expliquer cette hausse de G_{ox} de 1,3 à 1,8 × 10⁻⁷ mol·J⁻¹ entre 0,1 et 0,6 M. Mais ces valeurs restent faibles par rapport à celles observées avec des solutions HBr de même concentration.

L'étude des solutions de NaBr a permis de mettre en avant l'influence du pH sur le mécanisme d'oxydation radiolytique de Br⁻ dans le cas des solutions aérées. Il devient clair que les ions H₃O⁺ jouent un rôle important dans le mécanisme, à l'instar de l'oxygène.

3. Mécanisme de l'oxydation radiolytique de Br^- en milieu acide aéré

Les espèces réactives présentes en solution lors de la création des premières grappes sont les radicaux hydroxyles, les électrons hydratés et les atomes d'hydrogène. Les électrons hydratés sont rapidement (en moins d'une nanoseconde) convertis en atomes d'hydrogène. Par conséquent à l'échelle de la nanoseconde ne subsistent que HO^\bullet et H^\bullet , présents en grande quantité. A cette même échelle de temps, les radicaux hydroxyles commencent à être capturés par les ions Br^- pour donner en plusieurs étapes l'anion stable Br_3^- .

Pour expliquer les valeurs de rendements élevées pour les solutions aérées à pH acide, il convient d'envisager que les atomes H libres dans le milieu vont participer à l'oxydation de Br^- . Quel en est le mécanisme ?

- 1^{ère} proposition

Un mécanisme qui peut être suggéré consisterait à former du dihydrogène H_2 .

Tableau IV-30 : Réactions impliquées dans le mécanisme hypothétique en milieu acide.

Numéro de réaction	Réactifs	Produits	Constantes de vitesse k ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	$\text{H}^\bullet + \text{Br}^-$	HBr^\bullet	$3,3 \times 10^7$
2	$\text{HBr}^\bullet + \text{H}^+$	$\text{H}_2 + \text{Br}^\bullet$	/
3	$\text{Br}^\bullet + \text{Br}^-$	Br_2^\bullet	$1,2 \times 10^{10}$
4	$\text{Br}_2^\bullet + \text{Br}_2^\bullet$	$\text{Br}_3^- + \text{Br}^-$	$2,4 \times 10^9$

Dans la littérature, des simulations Monte Carlo ont été réalisées afin d'étudier cette éventuelle production de H_2 lors d'irradiations avec un rayonnement γ . Avec un tel mécanisme on s'attend à ce que cette production soit très importante. Or, les simulations montrent que la quantité de H_2 produite est très similaire à celle obtenue dans le cas de l'irradiation de l'eau pure²⁶. De plus, des expériences de chromatographie en phase gaz ont montré l'absence de production supplémentaire de H_2 (hormis celle observée lors de la radiolyse de l'eau pure) dans ce système chimique.

Cependant, il est possible que cette réaction ait lieu avec un autre type de rayonnement à faible TEL, comme par exemple les rayons X d'une dizaine de keV.

Il est à noter en revanche que ce schéma ne fait pas apparaître l'oxygène qui d'après les observations précédentes semblent jouer un rôle prépondérant dans l'oxydation. De plus, ce

schéma réactionnel ne permettrait pas d'expliquer les G_{ox} élevés obtenus dans le cas d'irradiations avec des ions lourds.

- 2^{ème} proposition

Un autre mécanisme qui peut être proposé fait intervenir l'oxygène moléculaire²⁶.

Tableau IV-31 : Réactions impliquées dans le mécanisme hypothétique en milieu acide en présence d'oxygène moléculaire.

N° de réaction	Réactifs	Produits	Constantes de vitesse k (dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	$\text{H}^\bullet + \text{Br}^-$	HBr^\bullet	$3,3 \times 10^7$
2	$\text{HBr}^\bullet + \text{O}_2$	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Br}^\bullet$	$1,0 \times 10^{10}$
3	$\text{Br}^\bullet + \text{Br}^-$	Br_2^\bullet	$1,2 \times 10^{10}$
4	$\text{Br}_2^\bullet + \text{Br}_2^\bullet$	$\text{Br}_3^- + \text{Br}^-$	$2,4 \times 10^9$

En milieu acide, l'espèce HO_2^\bullet produite lors de la réaction N°2 est instable et réagit très rapidement avec H_3O^+ présent en grande quantité pour donner le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

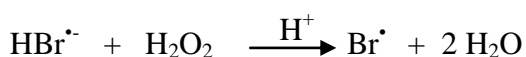
Les travaux de Balcerzyk *et al.* ont montré que ce mécanisme est possible et que les simulations Monte-Carlo confirmaient cet enchaînement de réactions.

Ce mécanisme met en avant le fait que la destruction d'une espèce qui était *a priori* réductrice (l'atome d'hydrogène) peut s'inclure dans un jeu de réactions d'oxydation. Toute la complexité de la chimie de l'atome d'hydrogène est une fois de plus observée.

- 3^{ème} proposition

Nous pouvons envisager l'existence d'une réaction supplémentaire impliquant le peroxyde d'hydrogène, espèce présente majoritairement en milieu acide pendant l'étape de chimie homogène. En effet, cette proposition pourrait expliquer pourquoi en l'absence d'oxygène mais à concentration élevée en HBr , les rendements d'oxydation sous atmosphère inerte ou sous atmosphère de N_2O sont importants et proches de ceux obtenus dans le cas des solutions aérées.

Dans un premier temps les atomes d'hydrogène réagissent avec les ions bromures pour donner HBr^\bullet . Par la suite, cette espèce instable pourrait réagir avec H_2O_2 en milieu acide.



Nous ne connaissons pas la constante de vitesse de cette réaction mais nous pouvons supposer que cette réaction est plus lente que celle entre HBr^\cdot et O_2 , H_2O_2 étant moins réactif.

4. Conclusion sur le mécanisme en milieu acide aéré

La faible valeur de rendement d'oxydation pour les solutions de NaBr par rapport aux solutions de HBr à une même concentration donnée, reflète donc l'importance de l'acidité dans le mécanisme d'oxydation. Avec NaBr, les électrons hydratés ne participent pas à l'oxydation radiolytique de Br^- alors qu'avec HBr, ils participent à celle-ci en étant convertis en atomes H^\cdot . Couplé avec l'oxygène moléculaire dissous dans la solution, il a un rôle oxydant. Le schéma réactionnel est résumé dans la Figure IV-17.

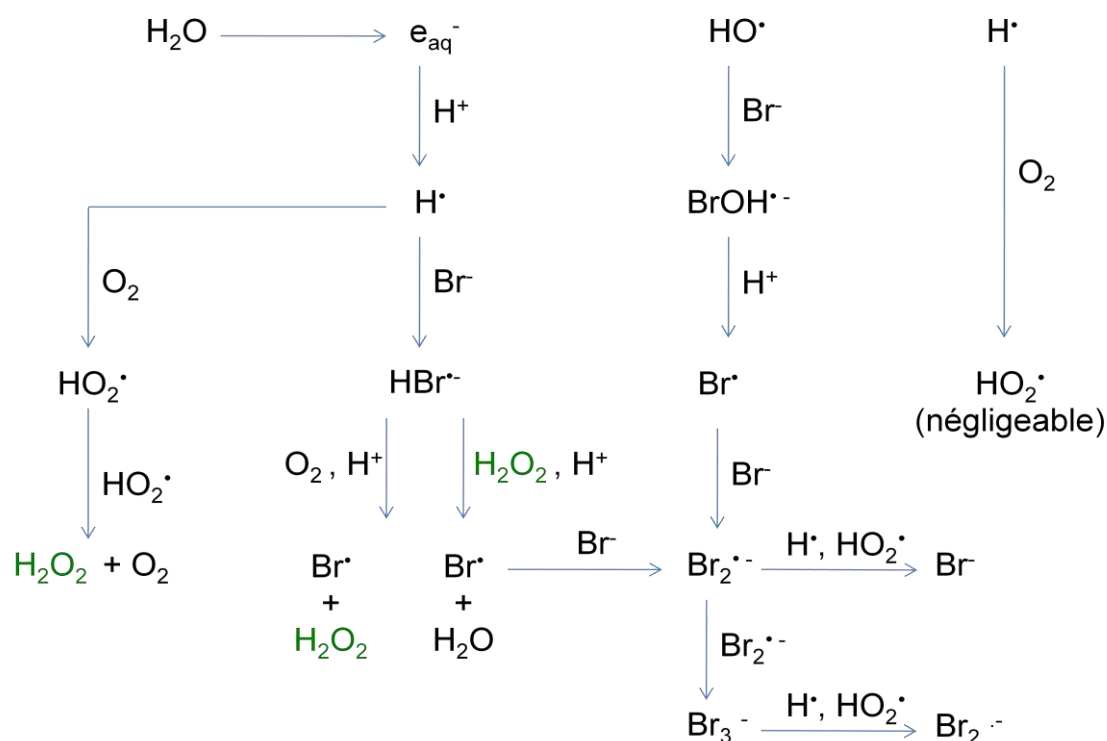


Figure IV-17 : Schéma réactionnel simplifié de la radiolyse d'une solution aqueuse concentrée en HBr (supérieure à 0,1 M, $\text{pH} < 1$) en présence d'oxygène moléculaire.

En augmentant la concentration en capteurs, le rendement d'oxydation augmente considérablement, ce qui ne peut pas être seulement dû à un meilleur pouvoir de capture. L'action combinée de la hausse d'acidité et de la présence d'oxygène permet d'expliquer la sensibilité de G_{ox} vis-à-vis de la concentration initiale en HBr. De plus, les radicaux HO_2^\cdot ont soit la possibilité de se dismuter pour donner H_2O_2 , soit de réduire les formes oxydées de Br_2^\cdot et Br_3^\cdot .

En milieu acide aéré, sur une échelle de temps de plusieurs dizaines de nanosecondes, les espèces présentes en solution seraient : les radicaux H^\bullet et HO_2^\bullet , le peroxyde d'hydrogène, le radical $Br_2^{\bullet-}$. La simulation permettra de confirmer cette tendance.

B. Solutions acides désaérées sous argon ou diazote

Dans cette section sont étudiées des solutions acides désaérées ($pH < 1$, gaz : argon ou N_2).

Tableau IV-32 : Solubilité de certains gaz inertes dans les solutions de HBr.

HBr (M)	0	0,1	0,3	0,6	0,9
Argon sat (mM)	2,70	2,69	2,66	2,61	2,57
N_2 sat (mM)	1,3	1,29	1,28	1,25	1,23

Comme le montre le Tableau IV-32, la solubilité de l'argon ou du diazote diminue de 5% dans la gamme de concentrations d'étude [0-0,9 M]. Par la suite, nous négligerons cette variation.

1. Schéma réactionnel en présence d'argon ou de diazote

Le Tableau IV-33 y présente les principales réactions d'intérêt les plus rapides en milieu acide et sous atmosphère inerte.

Tableau IV-33 : Principales réactions de la radiolyse de l'eau en milieu acide et inerte.

Réactifs	k ($dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	Temps de capture* HBr 0,1M	Temps de capture* HBr 0,3M	Temps de capture* HBr 0,6M	Temps de capture* HBr 0,9M
$e_{aq}^- + H^+$	$2,3 \times 10^{10}$	435 ps	145 ps	72 ps	48 ps
$H^\bullet + Br^-$	$3,3 \times 10^7$	300 ns	100 ns	50 ns	34 ns
$Br^- + HO^\bullet$	$1,1 \times 10^{10}$	910 ps	300 ps	150 ps	100 ps
$BrOH^\bullet + H^+$	$4,4 \times 10^{10}$	230 ps	76 ps	38 ps	25 ps
$Br^\bullet + Br^-$	$1,2 \times 10^{10}$	830 ps	280 ps	140 ps	93 ps

* : le temps de capture est défini comme l'inverse du produit kC

Quels que soient le type de rayonnement et la concentration en HBr étudiée, le comportement des solutions saturées en argon/ N_2 pendant et après irradiation est le même comme celui précédemment décrit pour les solutions aérées mais l'intensité de la bande d'absorption à 266 nm à un même temps t donné est plus faible. Par conséquent, les solutions irradiées sous

atmosphère inerte présentent des rendements d'oxydation de Br^- inférieurs à ceux obtenus pour des solutions aérées ou saturées en oxygène moléculaire :

$$G_{\text{ox}}(\text{N}_2) < G_{\text{ox}}(\text{O}_2)$$

C'est également vrai pour les solutions saturées en N_2O :

$$G_{\text{ox}}(\text{N}_2) < G_{\text{ox}}(\text{N}_2\text{O})$$

Pour comprendre cette diminution de G_{ox} , il convient de répertorier les espèces majoritaires présentes lors de l'irradiation de solutions acides sous atmosphère inerte.

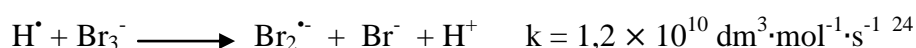
Dans un premier temps, les électrons hydratés engendrés lors de la radiolyse des molécules d'eau sont transformés rapidement en atome d'hydrogène en raison de la forte acidité du milieu. C'est la même conversion que l'on peut observer dans le cas des solutions acides aérées. Cependant, ces atomes d'hydrogène restent libres dans le milieu. Aucun gaz ni aucune espèce ne les captent immédiatement après leur formation (échelle subnanoseconde).

Parallèlement, les radicaux HO^\bullet sont captés par les ions bromures et les H_3O^+ pour donner en trois étapes le radical $\text{Br}_2^{\bullet-}$ avec comme intermédiaires $\text{BrOH}^{\bullet-}$ et Br^\bullet .

2. Mécanisme de l'oxydation radiolytique de l'ion bromure en milieu acide désaéré

Les espèces majoritaires présentes à l'échelle de plusieurs dizaines de nanosecondes sont l'atome d'hydrogène, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , le radical $\text{Br}_2^{\bullet-}$ et l'ion Br_3^- .

Dans ce système, les atomes d'hydrogène sont présents en de très grandes quantités et semblent avoir des propriétés réductrices. Ils peuvent donc réagir avec $\text{Br}_2^{\bullet-}$ et Br_3^- dans les grappes et diminuer le rendement radiolytique de la formation de Br_3^- .



Cependant on peut s'étonner de ne pas obtenir des rendements d'oxydation beaucoup plus faibles, comme dans le cas des solutions de NaBr en milieu neutre.

De plus les rendements sous atmosphère inerte semblent eux aussi être très sensibles à la concentration initiale en HBr.

Tableau IV-34 : Tour d’horizon des G_{ox} en $10^{-7} \text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ obtenus en fonction du type de rayonnement, de la concentration initiale en HBr et de la nature de l’atmosphère saturant la solution.

Type d’irradiation	Concentration en HBr (M)	G_{ox}/air	$G_{ox}/\text{désaéré}$	$G_{ox}/\text{N}_2\text{O}$
Rayons X 13 keV	0,1	2,9	2,3	2,9
	0,6	/	/	/
C^{6+} 975 MeV	0,1	16% ↻ 5,0	25% ↻ 4,2	6% ↻ 5,0
	0,6	↻ 5,8	↻ 5,3	↻ 5,3
He^{2+} 70 MeV	0,1	35% ↻ 3,7	90% ↻ 2,0	/
	0,6	↻ 5,0	↻ 3,8	/

L’augmentation du pouvoir de capture ne permet pas d’expliquer cette hausse de G_{ox} pour les solutions aérées et désaérées avec de l’argon. En effet, le rendement d’oxydation est forcément limité par le rendement initial²⁷ de HO^\bullet , $G(\text{HO}^\bullet)$, c’est-à-dire de l’ordre de 5 molécules $\cdot(100\text{eV})^{-1}$.

Dans le cas d’une irradiation avec des hélions de 70 MeV, le rendement d’oxydation sous atmosphère inerte est augmenté de 90% quand la concentration en HBr passe de 0,1 à 0,6 M. L’augmentation du pouvoir de capture ne permet pas là non plus d’expliquer à lui seul cette forte hausse.

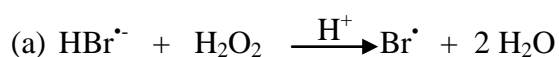
De plus, pour une même concentration en capteurs de HO^\bullet on remarque que l’écart entre le rendement d’oxydation calculé pour les solutions aérées et celui calculé pour les solutions désaérées diminue au fur et à mesure que la concentration en HBr augmente.

Ces deux observations montrent une fois de plus que l’augmentation de la concentration en HBr et notamment l’augmentation de l’acidité rend le milieu moins réducteur. En milieu acide, il y a moins d’espèces réductrices libres pour détruire les espèces oxydées de l’ion bromure. Dans le cas de l’irradiation avec des ions lourds de 975 MeV de solutions de HBr à 0,6 M, on constate même que le rendement d’oxydation sous atmosphère inerte est identique à celui relevé pour les solutions saturées en N_2O . Et puisqu’en présence de N_2O le milieu est oxydant, on en déduit que les atomes d’hydrogène formés sous atmosphère inerte vont également participer à l’oxydation radiolytique de Br^- pour la grande majorité d’entre eux.

Définir un mécanisme qui explique ces valeurs de G_{ox} élevés en milieu acide sous atmosphère inerte s'avère bien plus complexe que dans le cas des solutions acides aérées. Nous présenterons dans la suite des chemins réactionnels possibles.

En s'inspirant des réactions se produisant en milieu acide aéré, nous pouvons supposer que la réaction entre H^\bullet et Br^- se produit sous atmosphère inerte. Cette réaction est lente mais elle permet de capturer une grande majorité d'atomes d'hydrogène et de limiter ainsi la réduction. Le mécanisme pourrait se limiter à cette réaction. Mais il est clair que l'entité « $HBr^{\bullet-}$ » n'est pas stable et peut réagir avec une espèce oxydante.

Parmi les espèces oxydantes disponibles dans le milieu, il y a le peroxyde d'hydrogène formé par la radiolyse de l'eau. Nous pouvons faire l'hypothèse d'une réaction entre ces deux espèces :



Ensuite Br^\bullet réagit très rapidement avec Br^- pour donner $Br_2^{\bullet-}$.

Et puisque les rendements sous atmosphère inerte restent quand même bien inférieurs à ceux obtenus en milieu aéré, il faut que la réaction globale qui consiste à consommer un atome d'hydrogène pour donner l'espèce Br^\bullet soit assez lente pour que les réactions de réduction de $Br_2^{\bullet-}$ et Br_3^- puissent se faire. La compétition entre cette réaction globale et les réactions de destruction doit être bien plus grande que celle qui existait en milieu acide aéré.

Ce mécanisme est tout à fait plausible car on constate que cet enchaînement de réaction se fait de plus en plus rapidement au fur et à mesure que la concentration en HBr est importante.

Plus la concentration en Br^- est importante, plus la réaction $H^\bullet + Br^-$ est accélérée et plus on favorise la réaction limitante (a) par ce mécanisme hypothétique. On observe cela sur les différentes cinétiques à forte concentration en capteurs. A 0,6 M, G_{ox} sous N_2 est proche de G_{ox} sous N_2O .

Les valeurs de rendement d'oxydation étant plus faibles pour les solutions désaérées avec de l'argon, cela montre que les atomes d'hydrogène participent à la fois aux processus d'oxydation et aux processus de réduction.

3. Conclusion sur le mécanisme en milieu acide désaéré

L'utilisation de l'argon/ N_2 comme gaz de saturation met en évidence le rôle que joue l'oxygène en milieu acide dans le mécanisme d'oxydation radiolytique de l'ion bromure.

Le rendement d'oxydation calculé pour les solutions concentrées en HBr sous atmosphère inerte n'est pas aussi faible que celui calculé pour les solutions dont le milieu est totalement oxydant, ce qui témoigne que l'acidité du milieu modifie la chimie de l'atome d'hydrogène et lui confère des propriétés oxydantes.

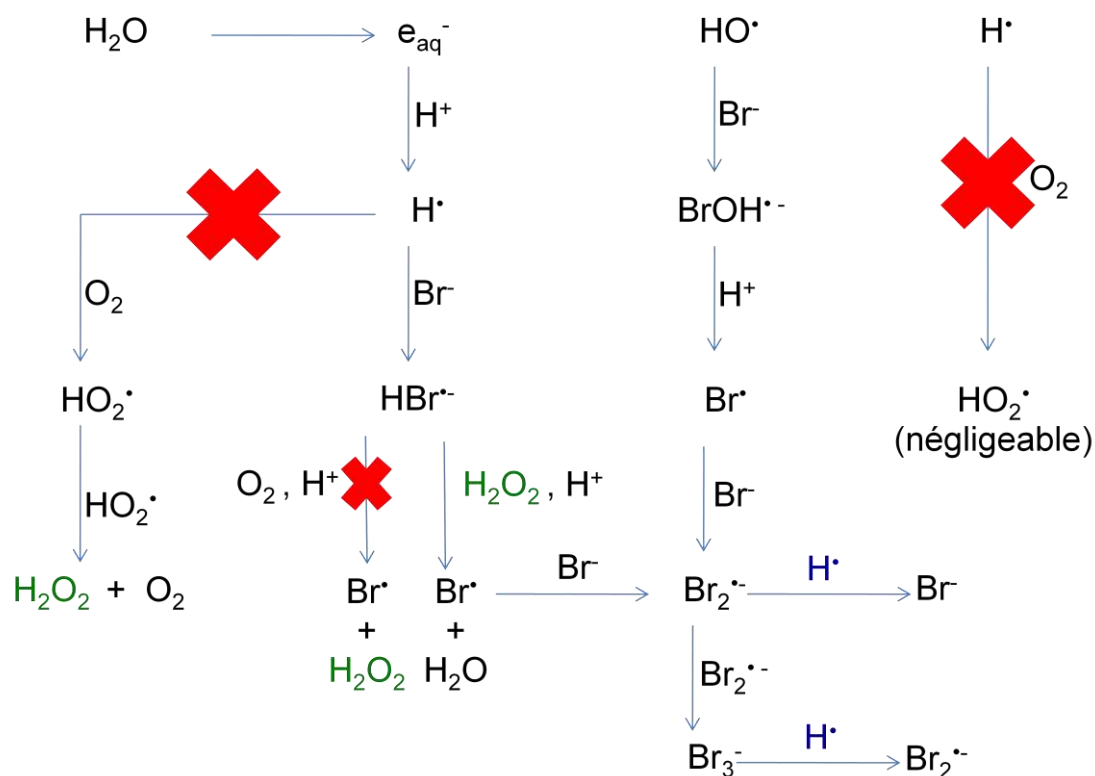


Figure IV-18 : Schéma réactionnel simplifié de la radiolyse d'une solution aqueuse concentrée en HBr (supérieure à 0,1 M, pH < 1) sous atmosphère inerte.

L'apport de la simulation peut valider ou écarter ce mécanisme.

C. Solutions acides désaérées sous protoxyde d'azote

Dans cette section sont étudiées des solutions acides (pH < 1) saturées de N_2O . Rappelons la solubilité de N_2O suivant la concentration en HBr.

Tableau IV-35 : Solubilité du protoxyde d'azote dans les solutions de HBr.

HBr (M)	0	0,1	0,3	0,6	0,9
N_2O sat (mM)	25,0	24,9	24,7	24,5	24,2

La solubilité de N_2O diminue de seulement 3% dans la gamme de concentrations d'étude [0-0,9 M]. On peut donc considérer la solubilité comme constante dans le reste de l'étude.

1. Schéma réactionnel en présence de protoxyde d'azote

Donnons dans le Tableau IV-36, les principales réactions en milieu acide et saturé en N₂O.

Tableau IV-36 : Principales réactions de la radiolyse de l'eau en milieu acide et inerte.

N° Réaction	Réactifs	k (dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	Temps de capture* HBr 0,1M	Temps de capture* HBr 0,3M	Temps de capture* HBr 0,6M	Temps de capture* HBr 0,9M
1	e _{aq} ⁻ + H ⁺	2,3 × 10 ¹⁰	435 ps	145 ps	72 ps	48 ps
2	e _{aq} ⁻ + N ₂ O	9,1 × 10 ⁹	4,4 ns	4,4 ns	4,4 ns	4,4 ns
3	H [•] + N ₂ O	2,1 × 10 ⁶	19 μs	19 μs	19 μs	19 μs
4	H [•] + Br ⁻	3,3 × 10 ⁷	300 ns	100 ns	50 ns	34 ns
5	Br ⁻ + HO [•]	1,1 × 10 ¹⁰	910 ps	300 ps	150 ps	100 ps
6	BrOH ⁻ + H ⁺	4,4 × 10 ¹⁰	230 ps	76 ps	38 ps	25 ps
7	Br [•] + Br ⁻	1,2 × 10 ¹⁰	830 ps	280 ps	140 ps	93 ps

* : le temps de capture est défini comme l'inverse du produit kC

L'irradiation de solutions acides saturées en N₂O induit une évolution de l'absorbance à 266 nm en fonction du temps semblable à celles observées pour les solutions acides aérées et désaérées avec de l'argon/N₂. Les valeurs de G_{ox}(N₂O) dépendent beaucoup moins de la concentration initiale en Br⁻ que les valeurs de G_{ox}(air).

On constate que dans le tableau IV-34, en passant d'une concentration en HBr de 0,1 à 0,6 M, le rendement d'oxydation de Br⁻ obtenu à la suite d'irradiations avec des ions carbone augmente seulement de 6% pour les solutions saturées en N₂O alors que cette augmentation est de 16% pour le cas des solutions aérées.

On remarque aussi qu'à 0,1 M, les rendements d'oxydation en milieu aéré ou saturé en N₂O sont identiques alors qu'à plus forte concentration en HBr, les rendements d'oxydation de Br⁻ deviennent 10% inférieurs à ceux observés pour les solutions acides aérées.

Des phénomènes d'oxydation à temps longs semblent s'exprimer davantage dans le cas d'un milieu aéré que dans le cas d'une atmosphère de N₂O.

2. Mécanisme de l'oxydation radiolytique de l'ion bromure en milieu acide saturé en N₂O

Une fois de plus, il faut lister les espèces réactives issues de la radiolyse qui sont présentes dans le cas d'une atmosphère de protoxyde d'azote et en milieu acide. En s'aidant des temps de capture répertoriés dans le Tableau IV-36, il est clair que la première étape est identique à celle du système sous atmosphère inerte (ou du système aéré) puisque les H₃O⁺ présents en forte concentration convertissent les électrons hydratés en radicaux H[•] (réaction N°1). Il est à noter que cette réaction de capture est en compétition avec la réaction entre l'électron hydraté et N₂O (réaction N°2). Cette réaction est source de radicaux hydroxyles. Cette formation de HO[•] à l'échelle de la nanoseconde va contribuer à augmenter le rendement d'oxydation de Br⁻ à court terme. Ce type de conversion et donc de production de HO[•] à temps court ne se fait pas dans le système aéré et cela peut expliquer pourquoi à faible concentration en HBr, le rendement d'oxydation obtenu sous N₂O est supérieur à celui obtenu en milieu aéré. Dans le cadre de notre étude, les concentrations en HBr utilisées limitent cette conversion et ce chemin réactionnel est négligeable. L'électron hydraté ne participe pas à l'oxydation de Br⁻ à travers sa réaction avec N₂O. En effet, la capture lors de la réaction N°1 est au moins 10 fois plus rapide que celle de la réaction N°2. Il ne subsiste qu'une infime quantité d'électrons hydratés qui va être convertie rapidement en HO[•] par N₂O.

Les électrons hydratés sont donc convertis en H[•]. Parallèlement, les radicaux hydroxyles formés lors de la radiolyse de l'eau sont transformés en Br₂^{•-} en quelques nanosecondes par la capture des Br⁻ et des H₃O⁺ (comme précédemment pour le système aéré et le système argon/N₂).

Les atomes H[•] formés lors de la radiolyse et ceux convertis par l'action de H₃O⁺ diffusent et réagissent également avec les formes oxydées de Br⁻, Br₂^{•-} et Br₃⁻ car elles sont formées seulement quelques nanosecondes après irradiation. Une infime partie de ces radicaux réagissent entre eux pour donner H₂. Les atomes d'hydrogène qui se sont échappés des grappes vont pouvoir réagir, d'après les réactions regroupées dans le Tableau IV-36 :

- soit avec le protoxyde d'azote pour donner le radical hydroxyle (réaction N°3). Cette production de HO[•] se fait plusieurs microsecondes après le passage du rayonnement ionisant.
- soit avec l'ion bromure (réaction N°4) et produire HBr^{•-} après quelques centaines de nanosecondes.

Or d'après les temps de capture, H^\bullet est capté majoritairement par Br^- . Cette capture est de plus en plus rapide avec l'augmentation de la concentration en HBr . Le pouvoir de capture de HO^\bullet par Br^- augmente également ce qui pourrait expliquer l'augmentation de G_{ox} obtenu en milieu saturé en N_2O . Si la réaction entre H^\bullet et Br^- est accélérée alors il y a moins de H^\bullet libres pour réagir et détruire $Br_2^{\bullet-}$ et Br_3^- . L'augmentation de l'absorbance se fait de manière linéaire et cette linéarité est conservée sur une plus longue durée. La formation de Br_3^- est ralentie bien plus tard, quand les concentrations en $Br_2^{\bullet-}$ et Br_3^- sont importantes et que les réactions de destruction se font plus rapidement.

3. Conclusion sur le mécanisme en milieu acide saturé en N_2O

On constate globalement que le système chimique saturé en N_2O se comporte comme le système chimique en milieu aéré et ceci peu importe le type d'irradiation. Par conséquent, le mécanisme en milieu saturé en N_2O doit être proche de celui envisagé en milieu aéré. On peut une nouvelle fois intégrer la réaction entre l'espèce instable $HBr^{\bullet-}$ et le peroxyde d'hydrogène qui est formé lors de la radiolyse de l'eau mais également lors de la recombinaison d'une partie des radicaux hydroxyles formés lors de la conversion de l'électron hydraté et de l'atome d'hydrogène par N_2O .

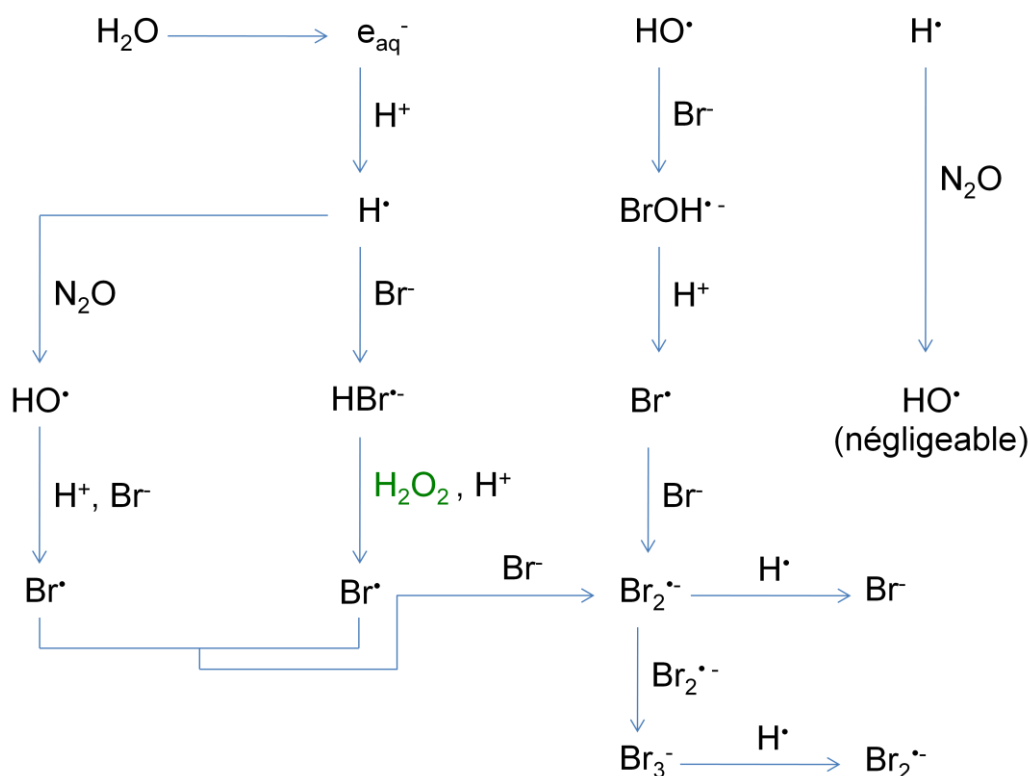


Figure IV-19 : Schéma réactionnel simplifié de la radiolyse d'une solution aqueuse concentrée en HBr (supérieure à 0,1 M, $pH < 1$) saturée en N_2O .

Majoritairement, il subsisterait au sein de l'échantillon saturé en N_2O , à l'échelle de quelques dizaines de nanosecondes : H^\bullet , H_2O_2 , $Br_2^{\bullet-}$.

Conclusion générale sur le gaz de saturation :

A l'issue de la radiolyse de l'échantillon dégazé par trois atmosphères possibles, différentes espèces oxydantes ou réductrices sont mises en jeu dans le système : HO^\bullet , H^\bullet , H_2O_2 , $Br_2^{\bullet-}$, Br_3^- et HO_2^\bullet .

Nous avons pu voir que le radical H^\bullet est une espèce très importante dans le mécanisme d'oxydation. En effet, de par l'acidité du système chimique, il est présent en grande quantité.

En milieu acide, les radicaux issus de la radiolyse de l'eau et qui sont majoritairement présents en solution sont HO^\bullet et H^\bullet . Pour expliquer la valeur élevée du rendement d'oxydation, il convient d'assumer que les atomes d'hydrogène prennent part au processus d'oxydation.

Dans le but de comprendre les valeurs des rendements radiolytiques de formation de l'ion tribromure, il est nécessaire de faire appel à la simulation. Ces valeurs semblent en effet très élevées, notamment pour les irradiations à TEL élevé. Une part vient probablement du mécanisme chimique qui pourrait comporter une réaction supplémentaire mettant en jeu le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ; une autre part provenant de l'effet de TEL lui-même. C'est ce que nous allons analyser dans la suite de ce mémoire.

Partie 2. Influence de la température sur le système chimique de HBr

Afin d'en apprendre davantage sur le comportement des solutés à haute température et dans les conditions supercritiques, on utilise un soluté comme sonde et on observe ses propriétés et sa réactivité. $\text{Br}_2^{\cdot-}$ est une espèce transitoire utilisée et analysée dans les études de radiolyse pulsée afin d'oxyder des systèmes variés par transfert d'électrons. Ce travail se focalise sur la radiolyse de solutions de Br^- et sur l'étude des formes oxydées de Br^- produites sous irradiation dans des conditions souscritiques et supercritiques. Comme on a pu le voir dans la section précédente, le mécanisme d'oxydation est bien maîtrisé à température ambiante ; les constantes de vitesse des réactions impliquées dans le schéma réactionnel sont relativement bien connues. Cependant à haute température, les propriétés physico-chimiques de l'eau évoluent. Les vitesses de réactions sont modifiées et la loi d'Arrhenius n'est pas forcément respectée. On s'attend donc à ce que le mécanisme d'oxydation s'en trouve modifié. Tout changement sur le rendement de formation de Br_3^- et sur le rendement d'oxydation de l'ion bromure témoigne d'une modification du rendement des espèces issues de la radiolyse de l'eau, et en particulier celui du radical hydroxyle.

Il est intéressant de voir si les réactions impliquant l'oxygène vont aussi être modifiées. En effet, l'oxygène intervient dans de nombreux phénomènes liés à la corrosion.

I. Prise en compte des phénomènes de corrosion à haute température

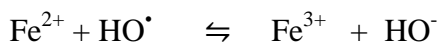
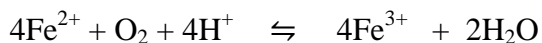
La température tend souvent à accélérer certains processus amenant à la corrosion des métaux par l'eau et les solutions aqueuses. L'augmentation de la vitesse de corrosion est significative à haute température et les différents aciers inoxydables ne résistent pas à ce phénomène²⁸. L'irradiation accélère les processus de corrosion en faisant par exemple perdre les propriétés passivantes des films d'oxydes qui se forment à la surface d'un métal corrodé et qui permettent de limiter la corrosion en formant une couche protectrice. Ainsi pour l'élément Fer, on observe :

-à l'anode, oxydation du fer : $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

-à la cathode, réduction de l'oxygène : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

Au bilan : $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

En surface, l'oxydation de l'ion ferreux en ion ferrique peut se faire en milieu acide ou basique :



Les autres espèces oxydantes issues de la radiolyse de l'eau en milieu aéré (O_2^\bullet / HO_2^\bullet , H_2O_2) réagissent également avec l'ion ferreux pour donner l'ion ferrique.

En milieu neutre, à haute température, les ions ferriques sont hydrolysés en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui est converti en oxyde de fer Fe_2O_3 .

Dans les réacteurs nucléaires, la clé permettant de minimiser la corrosion est de limiter au maximum la concentration en oxygène dans le circuit hydraulique. Pour cela, des ajouts d'ammoniac et d'hydrogène sont préconisés afin d'éliminer l'oxygène dissous dans l'eau. Christensen²⁹ a calculé la concentration minimale d'oxygène pour laquelle le risque de stress-corrosion cracking dans les aciers inoxydables est négligeable.

Dans les cellules autoclaves utilisées dans cette étude, la corrosion est minimisée par l'utilisation d'un acier à base Nickel, l'INCONEL 718. Cependant la corrosion a pu être observée en milieu acide (en présence d'acide bromhydrique), aéré et à partir de 300°C.



Photographie IV-1 : Saphirs de la cellule HP Systems recouverts d'un dépôt après irradiation à 250°C (P = 25 MPa).

La photographie IV-1 montre les saphirs de la cellule HP Systems qui présentent un dépôt qui a pu être analysé par spectroscopie XPS (Figure IV-20).

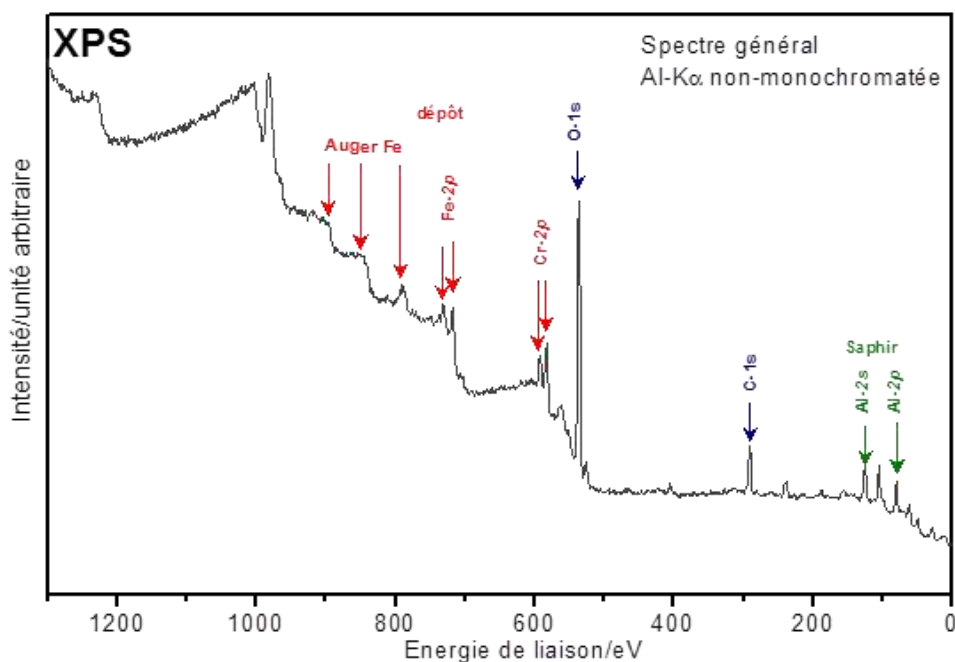


Figure IV-20 : Spectre XPS des saphirs de la cellule HP Systems.

Les éléments retrouvés dans ce dépôt proviennent bien de la mise en solution et de la corrosion des matériaux constituant la cellule dans ces conditions extrêmes.

II. Prise en compte de la dégradation des solutés à haute température

Bien avant l'utilisation de l'acide bromhydrique comme sonde du milieu à haute température, un composé organique utilisé au laboratoire, la coumarine, a été testé à haute température. La coumarine a fait l'objet d'une thèse au laboratoire³⁰ et s'avère très efficace pour doser de très faibles quantités de radicaux hydroxyles.

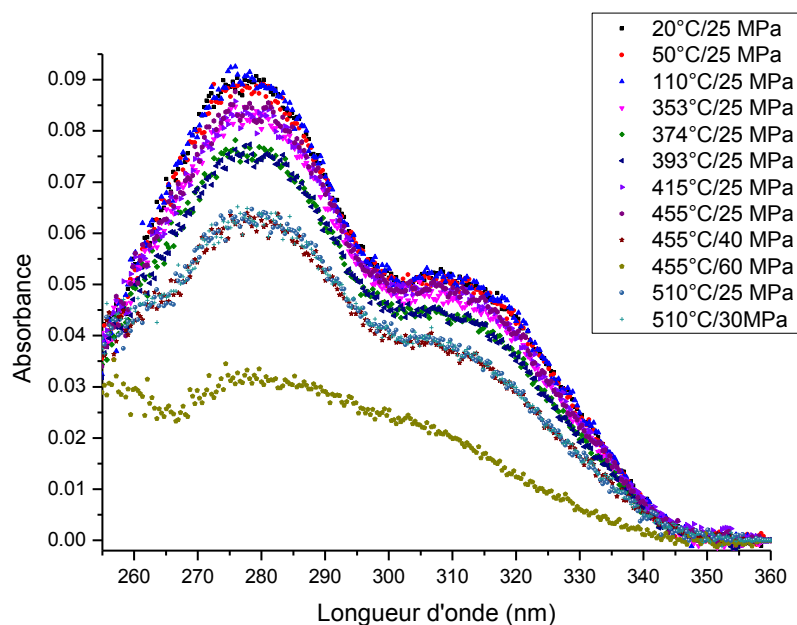


Figure IV-21 : Spectre d'absorption de la coumarine hors irradiation, à différentes températures et pressions.

Sur la figure, on observe une dégradation importante de la molécule au-delà de 80°C, autour du point critique. Cette dégradation est encore plus efficace en augmentant la pression : à 455°C et 60 MPa, la dégradation du spectre est de 63%.

Les spectres d'absorption de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ et Br_3^- en solutions aqueuses sont étudiés par des techniques de radiolyse pulsée à des températures et pressions élevées.

A. Cinétique de formation de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ et Br_3^-

1. Observation à l'échelle de la seconde

L'accélérateur ALIENOR (10 MeV, impulsions de 10 ns, avec un taux de répétition de 10 Hz) est utilisé avec une détection spectroscopique. La solution est placée dans l'autoclave présenté dans le chapitre III, mais sans circulation.

Dans la plupart des expériences à haute température, la pression est fixée à 25 MPa.

En irradiant des solutions de NaBr 0,5 M à différentes températures, températures n'excédant pas 300°C puisque, au-delà, NaBr précipite, on analyse l'absorbance à 266 nm.

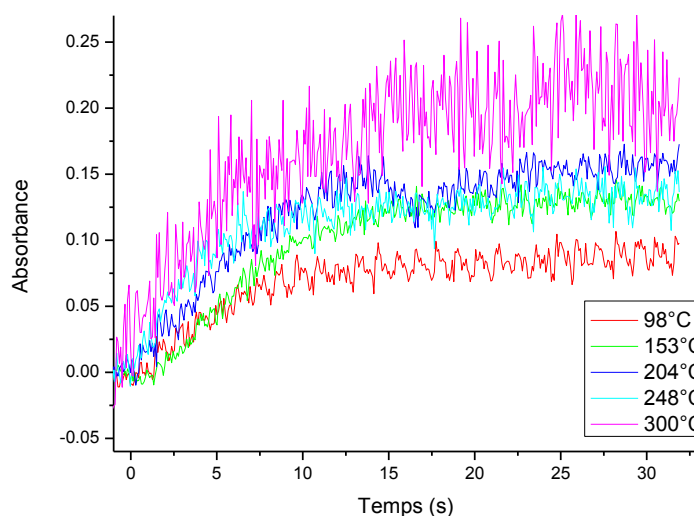


Figure IV-22 : Absorbance à 266 nm relevée lors de l'irradiation avec des électrons de 10 MeV de 10 ns, d'une solution de NaBr à 0,5 M. La température varie de 98°C à 300°C.³¹

L'absorbance observée à 266 nm augmente avec le temps au cours de l'irradiation. La cinétique est lente (sur 30 secondes). Mais la pente est de plus en plus importante entre 98°C et 300°C.

On pourrait conclure sur la formation de Br_3^- mais il est remarquable de l'observer à ces températures élevées car d'après la littérature³², les températures élevées favorisent la formation de Br_2 à partir de la destruction de Br_3^- au travers l'équilibre chimique :



Cette réaction serait favorisée dans le sens de la production de Br_2 quand la température augmente soit :



L'expérience effectuée sur des solutions de HBr 0,5 M aboutit à un résultat similaire (Figure IV-23).

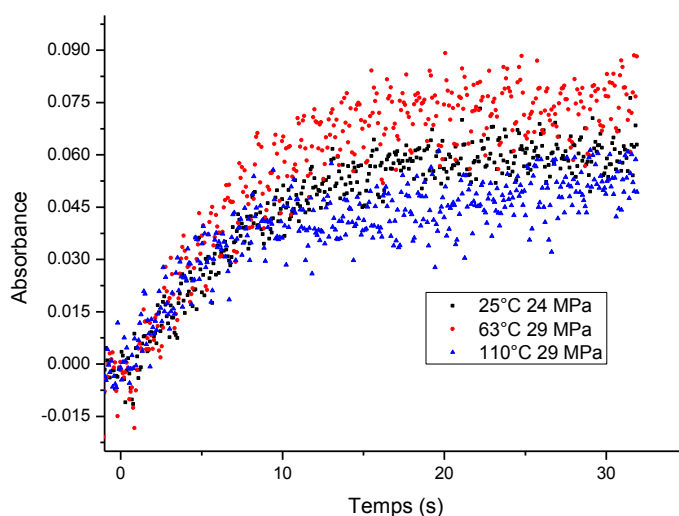


Figure IV-23 : Absorbance à 266 nm relevée lors de l’irradiation avec des électrons de 10 MeV de 10 ns, d’une solution de HBr à 0,5 M. La température change de 25°C à 110°C.

Une autre série d’expériences a consisté en l’étude de solutions moins concentrées en HBr (1 mM) et à haute température. Il faut garder à l’esprit que HBr est un acide fort et qu’à haute température il devient davantage corrosif qu’à température ambiante. Les matériaux utilisés pour permettre sa circulation sont attaqués plus rapidement et cela peut nuire à l’intégrité de l’expérience. A cette faible concentration, nous avons dans un premier temps voulu observer la cinétique de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ puisque c’est l’espèce qui semble la plus stable dans ces conditions. Cependant, en travaillant à une longueur d’onde de 340 nm et dans des conditions supercritiques, nous avons constaté l’apparition d’une espèce se formant lentement lors de l’irradiation de la solution de HBr 1 mM avec des électrons de 10 MeV d’une durée de 10 ns (Figure IV-24).

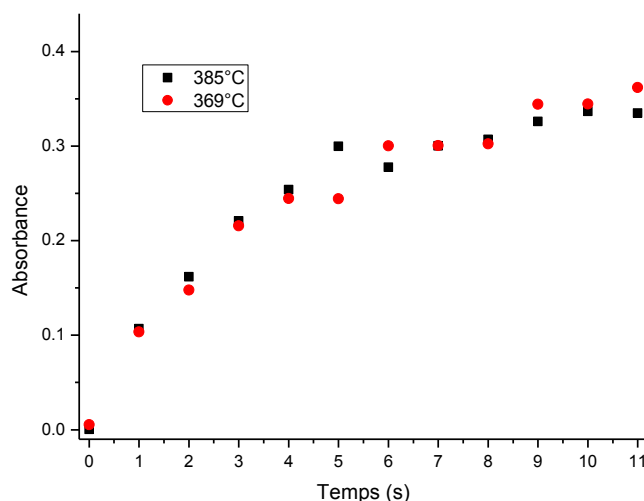


Figure IV-24 : Evolution de l'absorbance à 340 nm d'une solution de HBr (1 mM) à haute température. Augmentation de l'absorbance sur une dizaine de secondes.

A 340 nm, on ne peut pas prétendre observer Br_3^- . Avec la température, son spectre d'absorption ne se déplace pas donc le coefficient d'extinction molaire de Br_3^- à 340 nm est très petit. De plus sa formation n'est pas favorisée à haute température. Par contre Br_2 qui a une bande d'absorption centrée dans le visible en phase gaz mais aussi en solution³³ est un parfait candidat. A température élevée sa formation semble être favorisée.

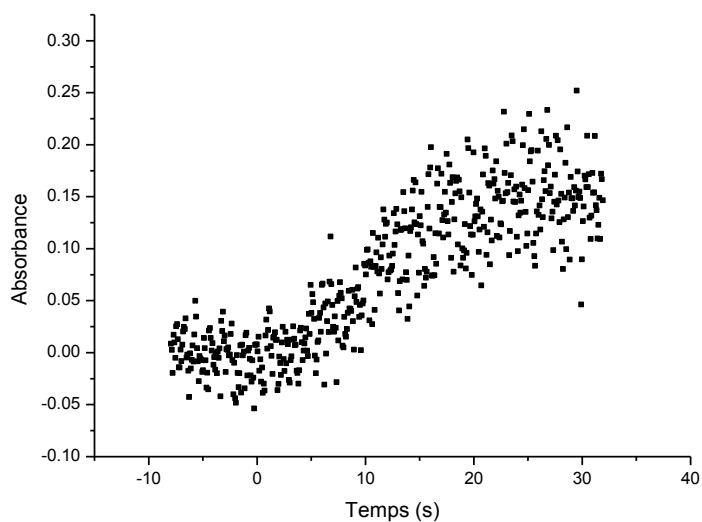


Figure IV-25 : Absorbance à 400 nm d'une solution de HBr 1 mM irradiée avec des électrons de 10 MeV à 401°C.

A 400 nm et 401°C, l'absorbance se stabilise à 0,16 après une cinétique de formation lente (20 secondes). Le coefficient d'extinction molaire de Br_3^- est nul à 400 nm. L'ion bromure n'a pas non plus d'absorption à 400 nm (son spectre ne se déplace pas jusqu'à cette longueur d'onde, voir chapitre II). $\text{Br}_2^{\cdot-}$ n'est pas stable à cette échelle de temps. Il ne reste plus que Br_2 . En effet, son coefficient d'extinction molaire^{33a} n'est pas négligeable à 400 nm et 401°C : $108 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

La cinétique de formation à température élevée correspondrait alors à la réaction :



L'ion tribromure se forme probablement rapidement mais on ne peut pas observer cet ion à température élevée car l'ion bromure absorbe trop fortement à 266 nm (son spectre se déplace vers le rouge). Si on émet l'hypothèse que la cinétique de formation de Br_2 est limitante par rapport à la formation de Br_3^- , la constante de vitesse pourrait être déterminée à des températures voisines du point critique. Cependant, la régulation de pression n'ayant pas pu être préciseⁱ, les valeurs obtenues sont inexploitable. Ce point pourrait être précisé dans le futur.

2. Observation à l'échelle de la nanoseconde

Les ions bromures sont oxydés par les espèces transitoires radicalaires formées à l'issue de la radiolyse du milieu. Celle que l'on se propose de détecter dans ces expériences de radiolyse pulsée à l'échelle nanoseconde est $\text{Br}_2^{\cdot-}$ dont les propriétés ont été abordées précédemment (voir chapitre II).

Nous avons tracé sur la Figure IV-26 les spectres d'absorption de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ (autour de 360 nm) en fonction de la température, d'une solution de HBr 1 mM saturée en N_2O .

ⁱ Le régulateur de pression présenté dans le chapitre III n'était pas encore disponible pour ces expériences.

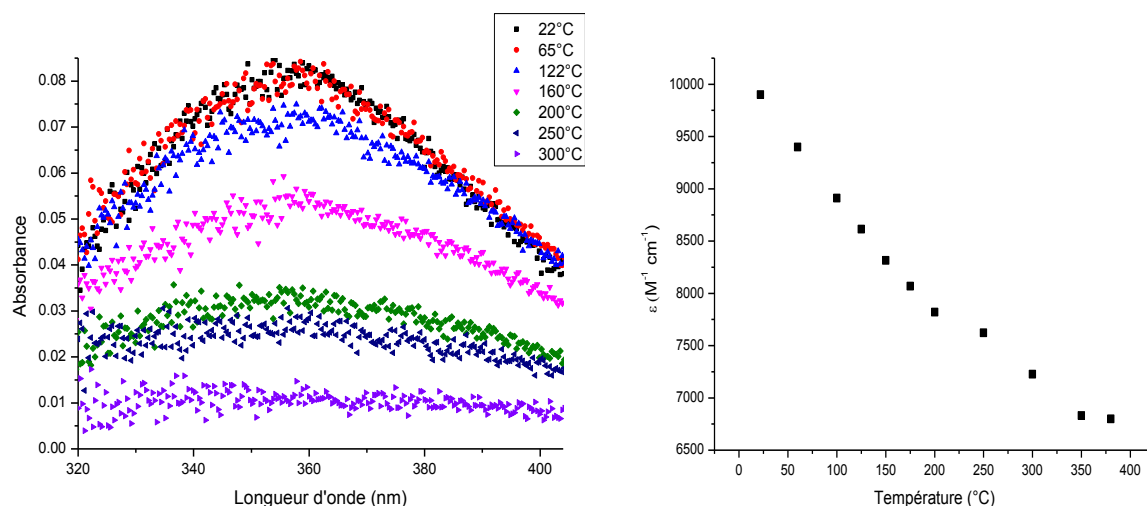


Figure IV-26 : Propriétés spectrales de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ en fonction de la température à la suite d'une irradiation d'une solution de HBr 1 mM saturée en N_2O (LINAC ALIENOR : 2 Hz, 25 Gy par impulsion, impulsion 10 ns). Evolution de ϵ en fonction de la température.

La bande d'absorption ne se déplace pas avec la température. Elle s'étale et perd en intensité. A ce titre, ce résultat corrobore l'évolution de $\epsilon(\text{Br}_2^{\bullet-})$ donné par Lin *et al.*³² mais pour une solution de NaBr.

A partir des spectres réalisés sur la Figure IV-26 et en changeant le délai entre l'acquisition et l'impulsion d'électrons de 10 MeV/10 ns, nous avons reconstruit les cinétiques de disparition de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ qui sont collectées dans la Figure IV-27.

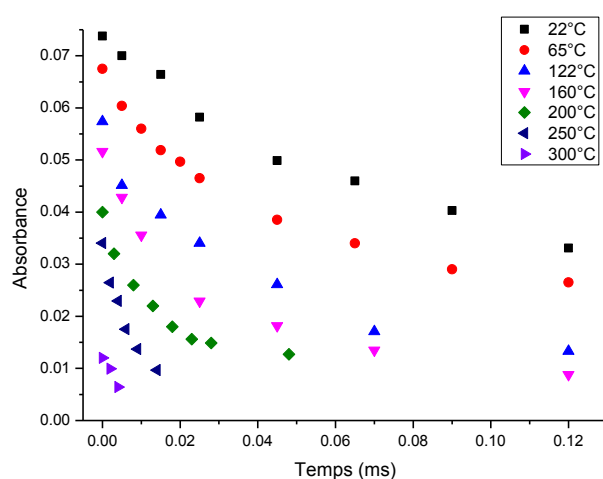


Figure IV-27 : Cinétique d'absorption de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ à 360 nm en fonction de la température.

$\text{Br}_2^{\bullet-}$ est formé très rapidement (en moins d'une microseconde) ; puis sa disparition est lente. Plus la température augmente, plus la disparition de cette espèce est accélérée. A 160°C, la cinétique de disparition s'étend sur une centaine de microsecondes.

Cette méthode ne permet pas d'obtenir de cinétiques résolues temporellement sous la microseconde pour des températures supérieures à 200°C. Il faudrait davantage de points pour obtenir une cinétique de disparition exploitable.

La disparition de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ semble suivre une cinétique d'ordre 2 (réaction de dismutation). En traçant l'évolution de $1/A$ en fonction du temps, on obtient une droite dont la pente vaut $k/\epsilon l$ (le trajet optique l valant 2 cm).

Tableau IV-37 : Evolution de la constante de vitesse de disparition de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ en fonction de la température.

T (°C)	22	65	122	160	200	250
ϵ à 360 nm ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	9900	9350	8650	8190	7820	7620
k ($10^9 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	2,7	4,0	8,5	13	24	81

Notre valeur à 22°C est en accord avec celle que l'on peut trouver dans la littérature²⁴ :

$$k = 2,4 \times 10^9 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

En traçant $\ln k$ en fonction de $1/T$ (diagramme d'Arrhenius) comme présenté sur la Figure IV-28, on s'aperçoit que plus la température augmente, plus on s'écarte de la linéarité ; comportement typique au-delà de 200°C.

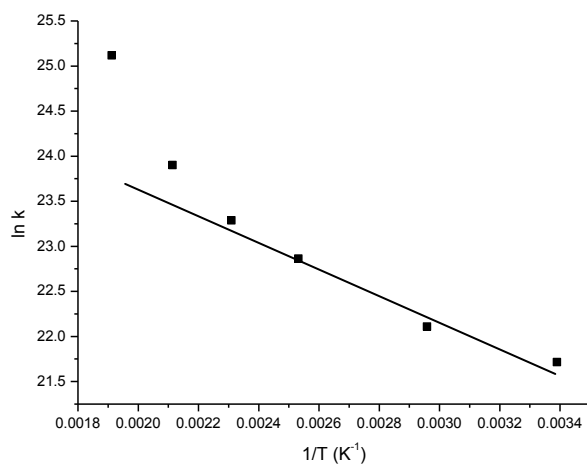


Figure IV-28 : Diagramme d'Arrhenius de la réaction de dismutation de $\text{Br}_2^{\cdot-}$

Pour conforter ce résultat et pouvoir comparer avec les données de la littérature, nous avons utilisé la méthode, plus directe, d'acquisition des cinétiques à 360 nm avec un oscilloscope synchronisé avec les impulsions de l'accélérateur d'électrons.

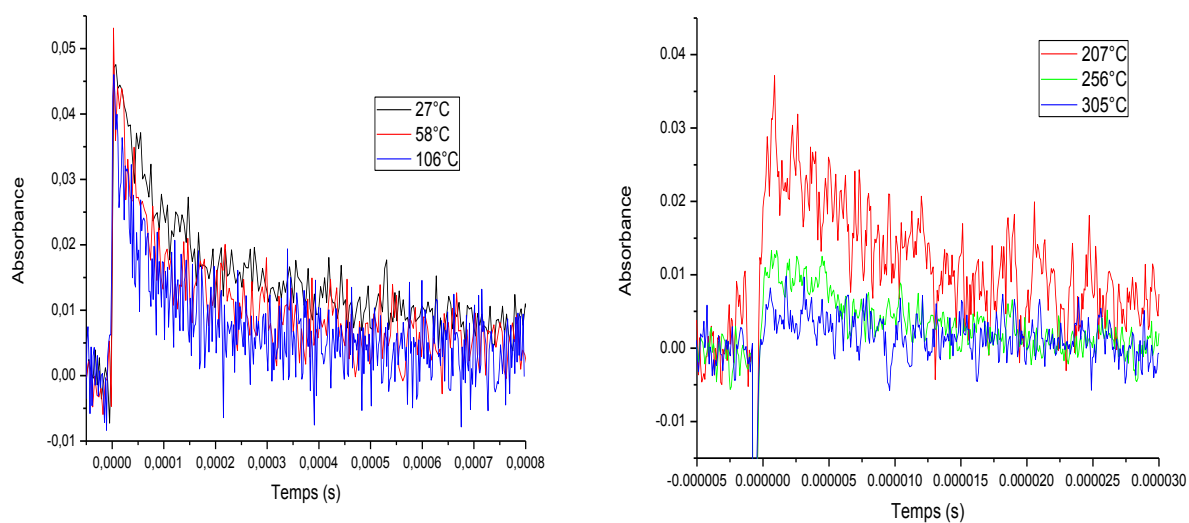


Figure IV-29 : Cinétique de disparition de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ à différentes températures. $C_{\text{HBr}} = 1 \text{ mM}$.

Les courbes sont corrigées de la densité de l'eau comme indiqué dans le Tableau IV-38.

Tableau IV-38 : Densité et coefficient d'absorption molaire de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ ^{34, 32}.

Température (°C)	27	58	106	207	256	305
ε à 360 nm ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	9800	9400	8900	7800	7600	7200
ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,02	1,00	0,97	0,87	0,82	0,74

Comme pour les cinétiques précédentes, la disparition de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ s'accélère avec la température. On peut remarquer que cette accélération s'accompagne d'une baisse d'intensité de l'absorption. Ceci peut être corrélé au fait que le coefficient ε chute avec la température. Mais cela n'explique pas complètement la variation, plus grande, de l'absorbance

Cette évolution peut être due aux changements de vitesses de réactions impliquées dans la formation et la disparition de $\text{Br}_2^{\bullet-}$. Il ne faut pas oublier que les réactions inverses peuvent jouer un rôle majeur.

Comme précédemment, on trace $1/A = f(t)$ pour obtenir une droite de pente $k/\varepsilon l$ (cf Tableau IV-39).

Tableau IV-39 : Evolution de la constante de vitesse de disparition de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ en fonction de la température.

T (°C)	27	58	106	154	207
ε à 360 nm ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	9800	9400	8900	8300	7800
k ($10^9 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	2,9	5,7	10,7	16,5	43,7

La valeur de $k = 2,9 \times 10^9 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenue à 27°C est une fois de plus en accord avec la littérature.

Au-delà de 200°C, les cinétiques trop rapides et le *ratio* signal sur bruit est très faible. Il devient difficile d'exploiter les données.

Nous avons tracé le graphe d'Arrhenius pour les températures étudiées (Figure IV-30).

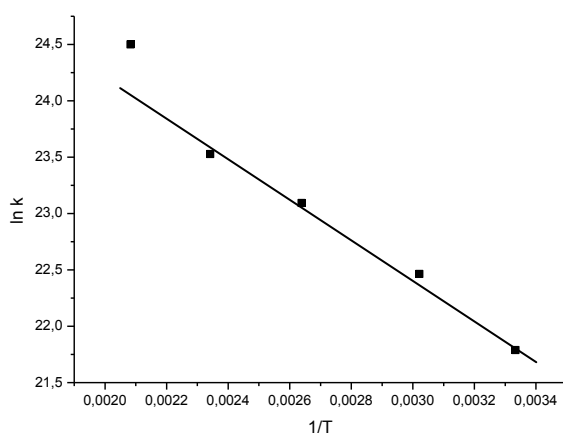


Figure IV-30 : Diagramme d'Arrhenius de la réaction de dismutation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$.

Les résultats sont comparables à ceux obtenus avec la méthode spectrale.

La Figure IV-31 regroupe les diagrammes d'Arrhenius obtenus pour les deux méthodes. Ils sont comparés avec celui de la littérature disponible pour une solution de NaBr.

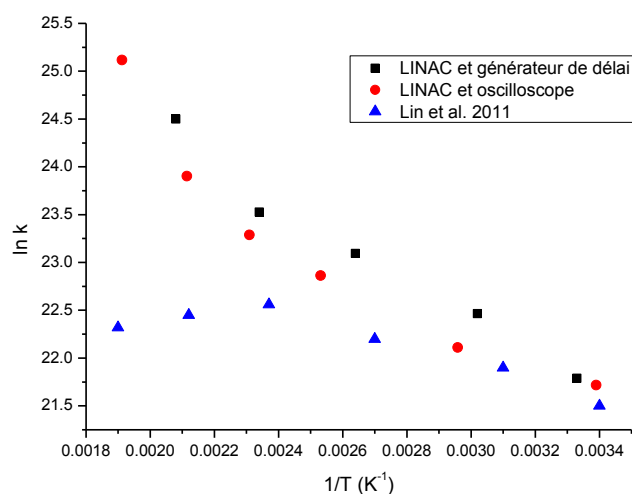


Figure IV-31 : NaBr 50 mM (Lin *et al.*) versus HBr 1 mM (nos travaux). Saturation N_2O .

Dans la comparaison avec les résultats de la littérature, le contre-ion semble jouer un rôle majeur. Avec HBr, l'atome d'hydrogène est majoritaire, il n'est pas converti efficacement en HO^{\bullet} par N_2O dans ces conditions de concentrations en ions bromures et ions hydroniums. De plus, $\text{Br}_2^{\bullet-}$ se fait attaquer par H^{\bullet} efficacement²⁴.

En milieu acide, $\text{Br}_2^{\bullet-}$ disparaît en réagissant sur un autre $\text{Br}_2^{\bullet-}$ ou avec H^{\bullet} présent en grande quantité. Il y a donc un cumul de deux réactions de destruction.

En milieu neutre (NaBr), le milieu est riche en HO^\bullet , pauvre en H^\bullet . $\text{Br}_2^{\bullet-}$ disparaît en réagissant majoritairement avec un autre $\text{Br}_2^{\bullet-}$. La vitesse de réaction atteint un maximum vers 150-200°C.

Les courbes d'Arrhenius, semblables pour HBr et NaBr jusqu'à 150°C, divergent à plus haute température laissant entrevoir l'effet de l'activation de la réaction de destruction de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ par H^\bullet .

La formation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ en milieu acide est un mécanisme en trois étapes très rapides (cf Tableau IV-40).

Tableau IV-40 : Les trois étapes de la formation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ en milieu acide.

Réactions	k ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Temps de capture pour HBr 1 mM (ns)
$\text{Br}^- + \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{BrOH}^{\bullet-}$	$1,1 \times 10^{10}$	91
$\text{BrOH}^{\bullet-} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Br}^\bullet + 2\text{H}_2\text{O}$	$4,4 \times 10^{10}$	23
$\text{Br}^\bullet + \text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2^{\bullet-}$	$1,2 \times 10^{10}$	83

Pour faire l'acquisition directe de la formation de cette espèce il faut envisager une concentration de 0,1 mM pour que la cinétique se fasse en quelques microsecondes. C'est ce qui est présenté dans la Figure IV-33.

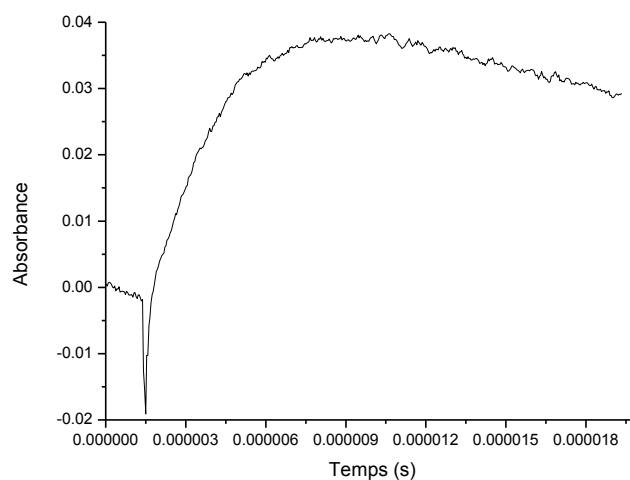


Figure IV-32 : Evolution temporelle de l'absorbance à 360 nm d'une solution de HBr 0,1 mM saturée en N₂O à 28°C. Irradiation avec des électrons de 10 MeV (1000 tirs accumulés).

On constate une augmentation de l'absorbance pendant 7 μs. D'après les valeurs de temps de capture, la formation de BrOH[•] a lieu après moins d'une microseconde. Puisque cette espèce est consommée très rapidement par les ions H₃O⁺ et que le produit de cette réaction, Br[•], n'absorbe pas à 360 nm, on en déduit que l'absorbance relevée sur la Figure IV-32 correspond à l'apparition de Br₂[•] par la réaction entre Br[•] et Br⁻.

Les cinétiques de formation de Br₂[•] à température élevée sont bien plus rapides. Il est alors nécessaire d'utiliser un faisceau qui délivre des impulsions de particules à l'échelle picoseconde.

3. Observation à l'échelle de la picoseconde

Des expériences sur l'accélérateur ELYSE ont permis de mesurer l'absorbance enregistrée à 357 nm due à Br₂[•]. La cinétique de formation de cette espèce est mesurée sur une durée totale de 4 ns.

Préalablement, le signal de l'électron hydraté est déterminé à 720 nm pour connaître la dose délivrée lors de l'expérience (rappel dosimétrie : d = 24 Gy par impulsion) mais également sa contribution au sein des signaux mesurés à 357 nm. Celle-ci est soustraite du signal en utilisant la valeur du coefficient d'extinction molaire de cette espèce à cette même longueur d'onde : $\epsilon_{357 \text{ nm}}(\text{e}_{\text{aq}}^-) = 1800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette contribution est prise en compte seulement pour les cinétiques à 100°C puisqu'à des températures supérieures, le coefficient d'extinction molaire de l'électron hydraté à 357 nm est nul (le spectre de l'électron se déplaçant vers les plus grandes longueurs d'onde avec la température).

a) Réaction entre l'électron hydraté et H⁺ à l'échelle picoseconde

Une réaction intéressante en radiolyse, notamment en milieu acide, est la capture de l'électron hydraté par les ions H₃O⁺ (cf Figure IV-33).

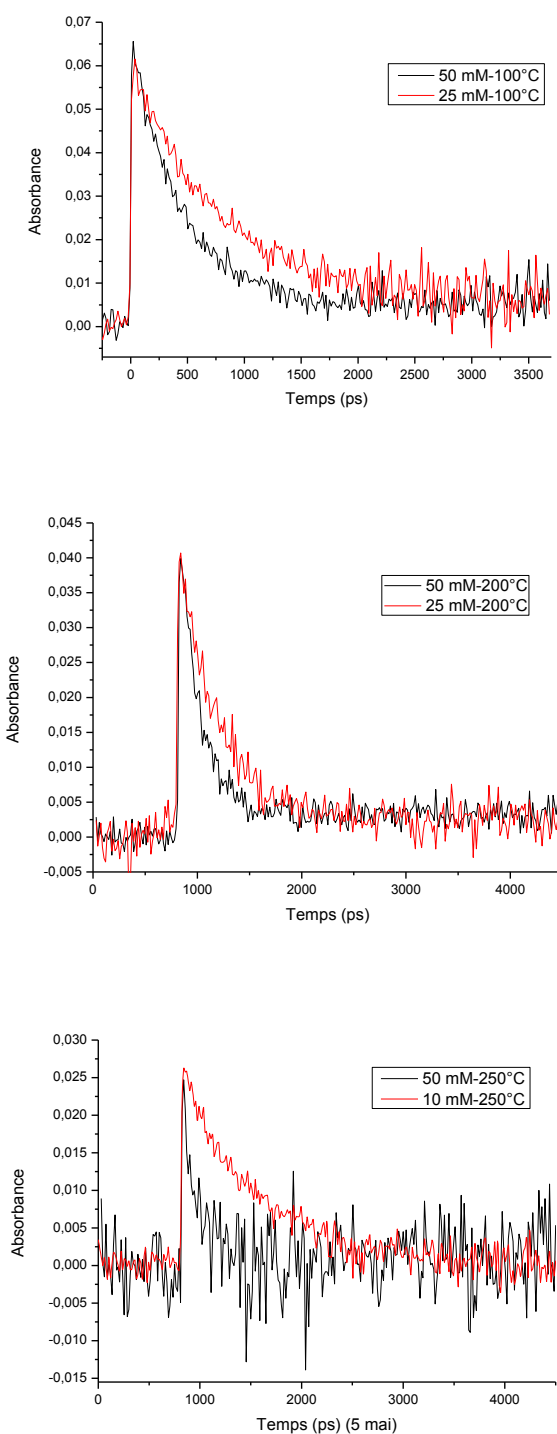


Figure IV-33 : Cinétique de disparition de l'électron hydraté à 720 nm à différentes températures. Solution de HBr de concentrations 10, 25 et 50 mM. ELYSE : électrons de 7 MeV/10 ps.

Dans la littérature, il existe plusieurs travaux concernant l'étude de cette réaction à haute température et à l'échelle de la nanoseconde³⁵. Les expériences sur ELYSE ont permis d'étudier cette réaction à l'échelle picoseconde et jusqu'à 250°C.

D'après la Figure IV-33, l'absorbance initiale diminue avec la température. Sa valeur est de 0,062 à 100°C et de 0,027 à 250°C). Il y a deux raisons qui permettent d'expliquer cela :

- le spectre de l'électron hydraté se déplace vers les grandes longueurs quand la température augmente. La valeur de ϵ à 720 nm diminue.
- avec la température la densité de l'eau est plus faible (à 25 MPa, $\rho = 0,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 100°C et $\rho = 0,82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 250°C).

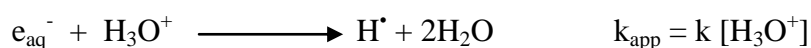
L'absorbance étant proportionnelle à ces deux grandeurs (ϵ et ρ), il est donc normal de constater une diminution de celle-ci avec la température.

En utilisant les données de la thermodynamique³⁴ et du rapport d'Elliot et Bartels de 2009 concernant l'évolution du coefficient d'extinction molaire avec la température³⁶ :

$$\frac{\epsilon_{720 \text{ nm}}(100^\circ\text{C}) \times \rho(100^\circ\text{C})}{\epsilon_{720 \text{ nm}}(250^\circ\text{C}) \times \rho(250^\circ\text{C})} = 1,22$$

On s'attend à une baisse d'environ 20%. Lors de nos expériences la diminution de l'absorbance est d'environ 50%. La différence peut s'expliquer du fait que la dose délivrée n'est pas toujours exactement la même d'une expérience à l'autre. Néanmoins les variations maximales attendues ne sont que de $\pm 10\%$. Vient s'ajouter aussi le fait qu'à partir de 200°C, le montage d'absorption transitoire devient instable à cause des fluctuations de densité.

La réaction entre l'électron hydraté et les ions hydroniums est une réaction qui suit une cinétique pseudo 1^{er} ordre :



L'absorbance suit une loi monoexponentielle décroissante : $A = A_0 \exp(-k_{\text{app}} \times t)$

Pour déterminer k_{app} et donc k , il suffit de pointer le temps à partir duquel l'absorbance est divisée par 2 : le temps de demi-vie. On peut aussi effectuer un ajustement paramétrique d'une exponentielle décroissante.

Lorsque $A = A_0/2$ à $t_{1/2}$ alors $t_{1/2} = \ln 2 / k_{\text{app}}$

Par conséquent, $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2} \times [\text{H}_3\text{O}^+]}$

Les valeurs des constantes de vitesse sont regroupées dans le Tableau IV-41 pour 4 valeurs de température.

Tableau IV-41 : Evolution de la constante de vitesse de la réaction entre l'électron hydraté et H_3O^+ en fonction de la température. (Concentrations en HBr : 10, 25, 50 mM).

Température (°C)	25°C	100	200	250
k ($10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	2,3 (littérature ³⁶)	$5 \pm 0,3$	$10,3 \pm 0,2$	$14,5 \pm 0,3$

On peut alors déterminer l'énergie d'activation E_a de cette réaction en traçant la courbe $\ln k = f(1/T)$. Les points semblant suivre une loi linéaire, la pente correspond à $-E_a/R$ dans le cas d'un comportement de type « loi d'Arrhenius ».

La Figure IV-34 montre cette évolution dans le cas des valeurs de k obtenues avec l'accélérateur ELYSE pour des températures allant de 25°C à 250°C.

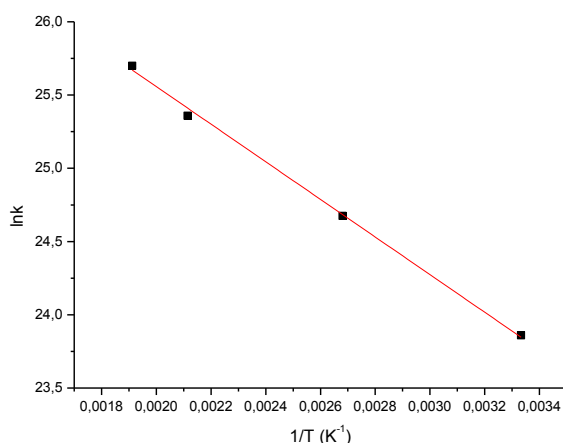


Figure IV-34 : Diagramme d'Arrhenius de la réaction de capture de e_{aq}^- par H_3O^+ .

La régression linéaire donne $E_a = 10,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les travaux de Shiraishi de 1994 sur cette même réaction mettent en avant une énergie d'activation³⁷ de $11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour une température comprise entre 25 et 100°C. Les travaux de Hickel et Sehested³⁸ montrent quand à eux une valeur de $12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Notre valeur d'énergie d'activation est donc en bon accord avec la littérature.

Les travaux de Shiraishi *et al.* et Takahashi *et al.*³⁵ peuvent être comparés à nos résultats sur la Figure IV-35. Ces auteurs ont utilisé des concentrations en acide plus faibles que les nôtres ($< 0,1 \text{ mM}$).

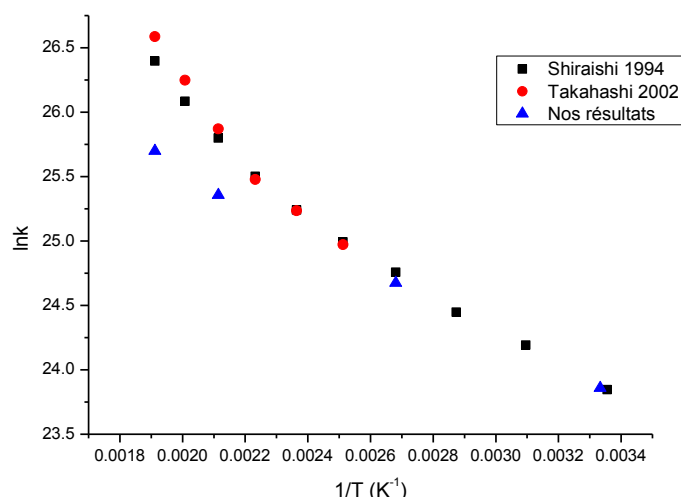


Figure IV-35 : Comparaison de nos résultats avec la littérature. Shiraishi 1994 : acide perchlorique (2,5 μM) désaéré sous argon. Takahashi 2002 : acide perchlorique (0,1 mM) désaéré sous argon.

Comme le montre la Figure IV-35, nos résultats s'écartent des résultats publiés dans la littérature au-delà de 150°C. Nos valeurs expérimentales de k sont plus faibles.

Le fait de ne pas prendre le même acide ou de prendre une concentration plus élevée (>10 mM) afin d'avoir des résultats dans la fenêtre des 4 ns peut expliquer des valeurs de k plus faibles au-delà de 150°C. En effet, en supposant que l'acide perchlorique des expériences de Takahashi est complètement dissocié à 0,1 mM, nous avons $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mM}$, soit $\text{pH} = 4$). A 200°C, la littérature donne une valeur de la constante k égale à $1,6 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. A la concentration de 25 mM ($\text{pH} = 1,6$) que nous avons utilisé, à 200°C nous trouvons $k = 10,3 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Comme nous l'avons exprimé plus haut,

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2} \times [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Si l'on prend la valeur de k donnée par Takahashi *et al.* ($1,6 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et la valeur de notre $t_{1/2}$ relevée sur la figure IV-33 à 200°C ($t_{1/2} = 400 \text{ ps}$) alors on trouve :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10 \text{ mM}, \text{ soit } \text{pH} = 2,0$$

En comparant cette valeur à celle attendue (25 mM, $\text{pH} = 1,6$) et en considérant que les expériences de Takahashi et Shiraishi sont effectuées dans des conditions où la dissociation de l'acide perchlorique est totale dans l'eau à 200°C, on en déduit que l'acide bromhydrique

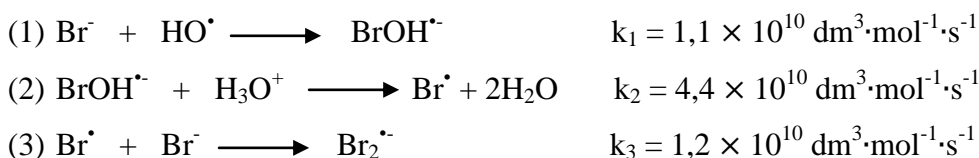
n'est pas dissocié totalement à 200°C pour une concentration initiale en HBr de 25 mM. A 250°C, on passe ainsi d'une concentration initiale en H_3O^+ de 10 mM (pH = 2) à 3,7 mM (pH = 2,4).

Nos résultats montreraient donc que la dissociation de HBr n'est pas totale au-delà de 150°C.

b) Détermination de la constante de vitesse de formation de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ en milieu acide aéré

En même temps que l'on étudie l'influence de la température sur la réaction entre l'électron hydraté et H_3O^+ à l'aide d'impulsions picosecondes délivrées par ELYSE, on peut analyser les signaux dans le bleu à 357 nm correspondant à l'absorbance de $\text{Br}_2^{\cdot-}$.

- *Rappel sur le mécanisme de formation de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ à température ambiante*



En milieu acide, l'espèce $\text{BrOH}^{\cdot-}$ est consommée plus rapidement qu'elle est formée. En effet, les réactions (1) et (2) peuvent être modélisées comme des réactions pseudo 1^{er} ordre où les variations de $\text{BrOH}^{\cdot-}$ peuvent s'écrire :

$$\frac{d[\text{BrOH}^{\cdot-}]}{dt} = V_1 - V_2 = k_1 [\text{HO}^{\cdot}][\text{Br}^-] - k_2 [\text{H}_3\text{O}^+][\text{BrOH}^{\cdot-}]$$

Et puisque $[\text{Br}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$,

$$\frac{d[\text{BrOH}^{\cdot-}]}{dt} = [\text{H}_3\text{O}^+] (k_1 [\text{HO}^{\cdot}] - k_2 [\text{BrOH}^{\cdot-}])$$

On sait que $\text{BrOH}^{\cdot-}$ absorbe assez à 360 nm ($\epsilon(\text{BrOH}^{\cdot-})/\epsilon(\text{Br}_2^{\cdot-}) = 0,7$) mais il ne peut pas être détecté à la vue de sa disparition rapide combinée à sa formation lente (approche de l'état quasi-stationnaire).

Comme $k_2 > k_1$,

$$\frac{d[\text{BrOH}^{\cdot-}]}{dt} = 0$$

Par conséquent, $[\text{BrOH}^{\cdot-}] \cong \frac{k_1}{k_2} \times [\text{HO}^{\cdot}] = \frac{1}{4} \times [\text{HO}^{\cdot}]$

La concentration en radicaux hydroxyles est égale à $\text{pdG}(\text{HO}\cdot)$. La dose délivrée par une impulsion est de 24 Gy et le rendement primaire de $\text{OH}\cdot$ est de $2,7 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$, ce qui entraîne que $[\text{BrOH}\cdot] \cong 1,6 \text{ }\mu\text{M}$. Grâce à la loi de Beer-Lambert, on en déduit que cette concentration correspond à une absorbance de $3,4 \times 10^{-3}$, ce qui est faible.

L'absorbance observée à 360 nm ne peut donc provenir que de l'espèce $\text{Br}_2\cdot^-$ d'après ses propriétés abordées au chapitre II ($\text{Br}\cdot$ n'absorbe pas à 360 nm). L'évolution de cette absorbance au cours du temps et en fonction de la température permet d'étudier la réaction de formation de $\text{Br}_2\cdot^-$ à partir de l'espèce $\text{Br}\cdot$ (réaction (3)).

- *Choix des concentrations de HBr pour l'étude*

La fenêtre de temps dans laquelle la cinétique s'inscrit est de 4 ns d'après les caractéristiques de l'accélérateur ELYSE. Par conséquent ; il faut choisir des concentrations judicieuses en HBr afin d'observer la formation de $\text{Br}_2\cdot^-$ dans cette fenêtre temporelle, et ceci pour toutes les températures d'études.

Tout d'abord, la constante de vitesse de la réaction (3) est extrapolée pour des températures allant jusqu'à 300°C. On considère que k peut gagner 2 ordres de grandeur entre sa valeur à température ambiante et sa valeur à 300°C.

En première approximation, la concentration C de $\text{Br}\cdot$ peut être déterminée par la relation :

$$C = \frac{1}{kt}$$

Dans cette formule, t doit être inférieur à 4 ns : c'est la fenêtre temporelle imposée par le montage (ligne à retard) adopté sur ELYSE. La valeur de t doit être également supérieure à 1 ns afin d'observer une cinétique exploitable.

Nous avons fait le choix particulier de solutions de HBr de concentrations 25 et 50 mM. Pour les températures au-dessus de 100°C, le Tableau IV-42 rassemble nos choix de concentrations.

Pour les températures supérieures qui ont été étudiées dans le cadre de ces expériences, nous faisons l'hypothèse que k_3 est de l'ordre de 10^{11} à 200°C et de 10^{12} à 300°C, ce qui nous permet une fois de plus de définir une gamme de concentrations d'étude.

Tableau IV-42 : Choix des valeurs hypothétiques de k en fonction de la température.

T (°C)	k ₃ hypothétique (dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	C (mM)	Choix expérimental de C (mM)
100	$1,2 \times 10^{10}$	21-83	25 et 50
200	10^{11}	2,5-10	6, 25 et 50
250	5×10^{11}	0,5-2	10 et 50
300	10^{12}	0,25-1	25

Pour les expériences menées à 100°C, la gamme de concentration est bien respectée. Il s'avère que pour des raisons de rapport signal sur bruit, nous avons uniquement exploité les concentrations maximales des gammes. De plus, les contraintes sur la détection ne permettent pas d'englober la totalité de la formation de Br₂^{•-} dans la fenêtre temporelle d'observation. Cependant il ne faut pas oublier que les valeurs de concentration calculées dans le tableau ne sont valables que dans le cas où la réaction entre Br₂^{•-} et Br⁻ serait accélérée avec la température. Il n'est pas du tout certain que la vitesse de cette réaction augmente considérablement avec la température. Nos concentrations d'étude répondent donc à un compromis entre respect de la fenêtre temporelle d'observation et exploitation des cinétiques enregistrées (amélioration du ratio signal/bruit).

- *Cinétiques obtenues à l'échelle picoseconde*

Comme précédemment, les cinétiques ont été toutes enregistrées à une pression de 25 MPa.

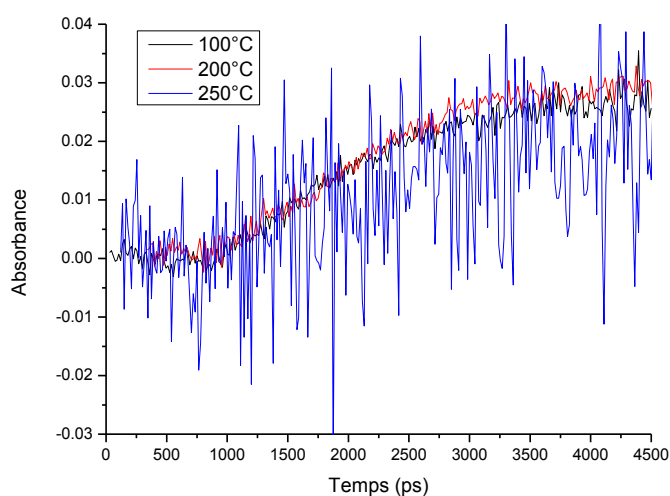


Figure IV-36 : Cinétiques de formation de Br₂^{•-} à 357 nm (solution aérée de HBr 50 mM).

Quelle que soit la température, pour une concentration de 50 mM en ions bromures, on observe dans la Figure IV-36 une augmentation régulière de l'absorbance dans les premières nanosecondes qui suivent l'impulsion d'électrons. Puis on observe un ralentissement de l'absorbance. La présence d'un palier pourrait signifier que $\text{Br}_2^{\bullet-}$ n'est pas consommé dans les grappes à températures élevées. En effet, la décroissance de l'absorbance n'est pas visible à cette échelle et donc la réaction de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ sur $\text{Br}_2^{\bullet-}$ pour donner Br_3^- se produit à des temps plus longs. A température ambiante, Br_3^- peut être en effet formé dans les grappes³⁹ car il a été observé un léger déclin de l'absorbance, ce qui témoigne de la formation de Br_3^- dans les grappes, mais pour des concentrations de Br^- plus élevées.

Avec l'élévation de température, la diffusion est accélérée et $\text{Br}_2^{\bullet-}$ peut s'échapper des grappes comme cela a été déjà constaté avec l'électron hydraté⁴⁰.

A 250°C, on constate que l'absorbance relevée à 357 nm augmente plus lentement qu'à 100°C et 200°C et atteint une valeur plus faible. Cela donne l'impression que la réaction globale de formation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ ralentit avec l'élévation de température.

A 100°C, la forme de ces cinétiques se comprend comme la formation consécutive de $\text{BrOH}^{\bullet-}$ puis de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ absorbant toutes deux à 357 nm. Cette espèce est la seule à absorber à partir de 3 ns d'après la valeur des temps caractéristiques de réaction (en considérant que les constantes de vitesse sont inchangées à 100°C). La mesure de son rendement radiolytique d'apparition correspondant est évaluée en se basant sur la dose délivrée lors de l'expérience, sur l'absorbance enregistrée à 357 nm de laquelle a été soustraite la contribution de l'électron hydraté et sur la valeur de son coefficient d'extinction molaire à 357 nm.

La concentration maximale de $\text{Br}_2^{\bullet-}$, atteinte à 3 ns, à 100°C, serait alors égale à :

$$C = \frac{A}{\epsilon \times l} = 3 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Avec $A = 0,026$, $l = 3 \text{ mm}$, $\epsilon = 8900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Cela correspondrait à un rendement radiolytique à 3 ns, $G_{t=3 \text{ ns}}(\text{Br}_2^{\bullet-}) = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$. En termes de temps de capture on peut déduire le rendement radiolytique de $\text{BrOH}^{\bullet-}$, espèce formée en 1,8 ns par la réaction (1). Par conséquent, le rendement de $\text{BrOH}^{\bullet-}$ à 1,8 ns est égal au rendement de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ à 3 ns : $G_{t=1,8 \text{ ns}}(\text{BrOH}^{\bullet-}) = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$.

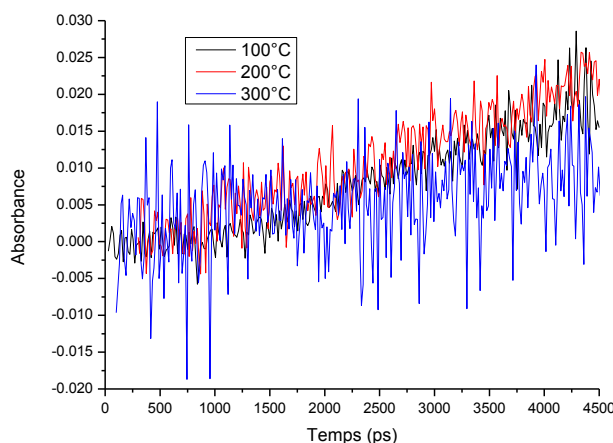


Figure IV-37 : Cinétiques de formation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ à 357 nm (solution aérée de HBr 25 mM).

Le signal de la solution de concentration de 25 mM enregistré à 357 nm, montre une augmentation d'apparence monoexponentielle (cf Figure IV-37). L'absorbance atteinte au bout de 4 ns est similaire à 100°C et 200°C. A 300°C, l'absorbance relevée à 4 ns est deux fois moins importante que celle relevée à 100°C/200°C. L'augmentation de l'absorbance est beaucoup plus lente durant les 4 ns qui suivent l'impulsion d'électrons. Une fois de plus on peut envisager que les processus aboutissant à la formation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ sont moins rapides à température élevée.

A 100°C, l'absorbance relevée au bout de 4 ns est de 0,020. D'après les valeurs des temps de capture, HO^{\bullet} est capté par Br^- en 3,6 ns. Br^{\bullet} apparaît au bout de 4 ns. La formation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ commence elle bien plus tard *a priori*. Le signal semble donc correspondre surtout à la formation de $\text{BrOH}^{\bullet-}$. C'est un point qu'il sera possible de vérifier par la simulation.

Ce cas est complexe en raison de l'existence d'un équilibre entre $\text{HO}^{\bullet} + \text{Br}^-$ et $\text{BrOH}^{\bullet-}$ mais également par la réaction entre $\text{BrOH}^{\bullet-}$ et les protons formés à l'issue de la radiolyse de l'eau aboutissant à Br^{\bullet} .

Nous pouvons en revanche faire l'hypothèse que l'absorbance observée à 357 nm à 100°C n'est due qu'à l'espèce $\text{BrOH}^{\bullet-}$. La contribution de l'électron hydraté à cette température a été soustraite. De plus nous considérons que tous les radicaux hydroxyles sont convertis en $\text{BrOH}^{\bullet-}$.

Grâce aux cinétiques obtenues pour la concentration de 50 mM, nous savons que $G_{\text{max}}(\text{BrOH}^{\bullet-}) = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$. On en déduit qu'à 3,6 ns en présence de 25 mM de HBr, $G_{t=3,6 \text{ ns}}(\text{BrOH}^{\bullet-}) = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$.

L'absorbance attendue à 3,6 ns en se basant sur ces hypothèses peut être calculée :

$$A = \varepsilon \times l \times C = \varepsilon \times l \times \rho \times d \times G_{3,6 \text{ ns}} = 0,008$$

D'après cette relation, l'absorbance due à une production maximale de BrOH^\bullet est égale à 0,008. Or d'après la figure, l'absorbance à 3,6 ns pour une température de 100°C atteint une valeur de 0,020. La valeur expérimentale est 2,5 fois plus importante. Et comme Br^\bullet n'absorbe pas à 357 nm, cela veut donc dire que la cinétique observée représente également une contribution de Br_2^\bullet . En faisant appel à la simulation, il sera plus facile d'attribuer ce signal bien évidemment.

La réaction de formation de Br_2^\bullet est une réaction pseudo 1^{er} ordre puisque la concentration en Br^- est bien supérieure à celle de Br^\bullet et peut être considérée comme constante au cours du temps.

Par conséquent, la vitesse de réaction de cette réaction peut s'exprimer comme suivant :

$$V = \frac{d[\text{Br}_2^\bullet]}{dt} = - \frac{d[\text{Br}^\bullet]}{dt} = k [\text{Br}^\bullet][\text{Br}^-] = k_{\text{app}} [\text{Br}^\bullet]$$

$$\frac{d[\text{Br}^\bullet]}{[\text{Br}^\bullet]} = - k_{\text{app}} dt$$

En intégrant, on obtient : $[\text{Br}^\bullet] = B_1 \exp (- k_{\text{app}} t) + B_2$

La concentration en Br^\bullet correspond à la concentration totale en Br^- sous forme oxydée ($[\text{Br}^-]_{\text{tot}}$) à laquelle il faut soustraire la concentration en Br_2^\bullet :

$$[\text{Br}^\bullet] = [\text{Br}^-]_{\text{tot}} - [\text{Br}_2^\bullet] = B_1 \exp (- k_{\text{app}} t) + B_2$$

En dérivant :

$$\frac{d[\text{Br}^\bullet]}{dt} = - \frac{d[\text{Br}_2^\bullet]}{dt} = B_1' \exp (- k_{\text{app}} t) \text{ avec } B_1' = - B_1 k_{\text{app}}$$

En intégrant l'expression précédente :

$$[\text{Br}_2^\bullet] = B_3 \exp [- k_{\text{app}}(t-t_0)] + B_0$$

A $t = t_0 = 0$, $[\text{Br}_2^\bullet]_{t_0} = 0$ (pas d'irradiation), ce qui équivaut à $B_3 + B_0 = 0$, c'est-à-dire $B_3 = - B_0$.

Lorsque t tend vers l'infini, $[\text{Br}_2^\bullet] \neq 0$, ce qui équivaut à $B_0 \neq 0$.

On en déduit que $[\text{Br}_2^{\bullet}] = B_0 [1 - \exp(-k_{\text{app}} t)]$

L'ajustement paramétrique permet d'obtenir les valeurs de constantes de vitesse qui sont regroupées dans le Tableau IV-43.

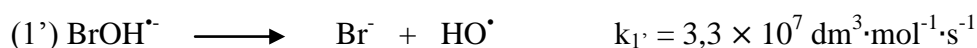
Tableau IV-43 : Valeurs de k obtenues pour une concentration en HBr de 50 mM.

T (°C)	25	100	200	250	300
k ($10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	1,2 (littérature)	$1,3 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$

Il est à noter qu'à la concentration de 25 mM, il est en effet difficile de traiter la cinétique car elle englobe deux cinétiques de formation : celles de BrOH^{\bullet} et Br_2^{\bullet} . On peut aussi supposer que k représente une constante de vitesse globale de formation de Br_2^{\bullet} .

On constate que la valeur de la constante de vitesse tend à diminuer à partir de 100°C : de $1,3 \times 10^{10}$ à $0,8 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour 300°C.

L'élévation de la température entraîne donc un ralentissement des réactions conduisant à la formation de Br_2^{\bullet} . Par analogie avec le système chloré, on peut supposer que les rétro-réactions prennent plus d'importance à haute température.



La constante d'équilibre, $K_1 = k_1/k_{1'} = 333$ à température ambiante. Avec la température, la formation de BrOH^{\bullet} semble moins favorisée et donc K_1 devrait *a priori* diminuer.



La constante d'équilibre K_2 vaut ici 10^6 à température ambiante.

La thermodynamique nous dit que la variation d'énergie libre ΔG s'exprime en fonction de la constante d'équilibre. Or, si K diminue avec la température, le ΔG de la réaction augmente. Cela signifie effectivement que la réaction directe est moins favorable à température élevée.

B. Effet de la température sur une irradiation avec des ions lourds accélérés

Des solutions de HBr et de NaBr de concentration 0,01 M ont été exposées à des impulsions d'ions carbones C^{6+} de 975 MeV. Les cinétiques de formation de $Br_2^{\cdot-}$ ont été enregistrées à 357 nm et à différentes températures. La pression est toujours constante et égale à 25 MPa. Pour les solutions de HBr, nous n'avons pas pu enregistrer de cinétique au-delà de 80°C. Elles sont présentées dans la Figure IV-38.

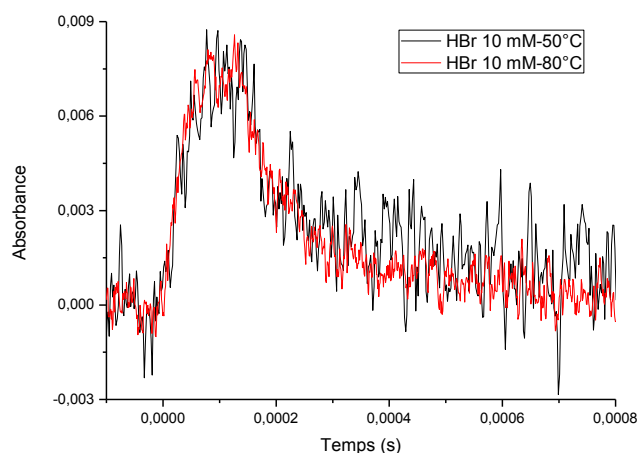


Figure IV-38 : Cinétiques de formation/disparition à 357 nm obtenues à plusieurs températures lors de l'irradiation d'une solution de HBr à 0,01 M avec des ions carbones C^{6+} de 975 MeV.

A 50°C et 80°C : on n'observe pas de différences flagrantes entre les cinétiques : la formation de $Br_2^{\cdot-}$ est convoluée avec la largeur temporelle de l'impulsion, 130 μ s. Le maximum d'absorbance est de 0,008. Cette valeur d'absorbance est faible au regard de la dose délivrée. Ce signal est à comparer avec les données de l'article NIMB⁴¹ (2006). Au maximum d'absorbance (c'est-à-dire 0,008), la formation de $Br_2^{\cdot-}$ est due à la capture de HO^{\cdot} .

Afin de calculer le rendement du radical hydroxyle dans ces conditions, nous avons besoin d'estimer la dose délivrée par l'impulsion d'ions carbones de 975 MeV d'une durée 130 μ s :

Le faisceau ionisant délivre un flux de 10^9 ions par seconde. Une impulsion de 130 μ s est répétée toutes les 90 ms. Le nombre d'ions par impulsion est donc de $9,0 \times 10^7$. La valeur du TEL est de 30 eV·nm⁻¹. La surface irradiée est un cercle de diamètre 5 mm.

Cela correspond donc à une dose totale $d = 88$ Gy.

$$G(\text{HO}^\bullet) = G(\text{Br}_2^{\bullet-}) = \frac{A}{\rho \epsilon l d} = \frac{0,008}{1 \times 9600 \times 0,4 \times 88} = 2,4 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$$

Le rendement de HO^\bullet semble proche de la valeur attendue (de l'ordre de $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$). Si on le détermine à 30 μs (c'est-à-dire à une dose totale $d = 20 \text{ Gy}$), on trouve :

$$G(\text{HO}^\bullet) = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$$

Ces faibles valeurs de $G(\text{HO}^\bullet)$ confirment les résultats cinétiques à température ambiante obtenus par Baldacchino *et al.*⁴² en 2006. La conclusion, que l'on peut reconduire ici, était que la largeur de l'impulsion suppose que de nombreuses réactions intra-traces favorisent la destruction (sitôt formée) de $\text{Br}_2^{\bullet-}$. Dans ce cas, on ne peut pas raisonnablement tirer une valeur de $G(\text{HO}^\bullet)$ réaliste. La simulation est là aussi d'une grande aide pour inclure la totalité du mécanisme chimique de Br^- .

Nous avons poussé l'étude à plus haute température jusqu'à 250°C avec le système NaBr. La Figure IV-39 présente les cinétiques de formation/disparition à 357 nm obtenues avec la même impulsion d'ions carbone C^{6+} de 975 MeV.

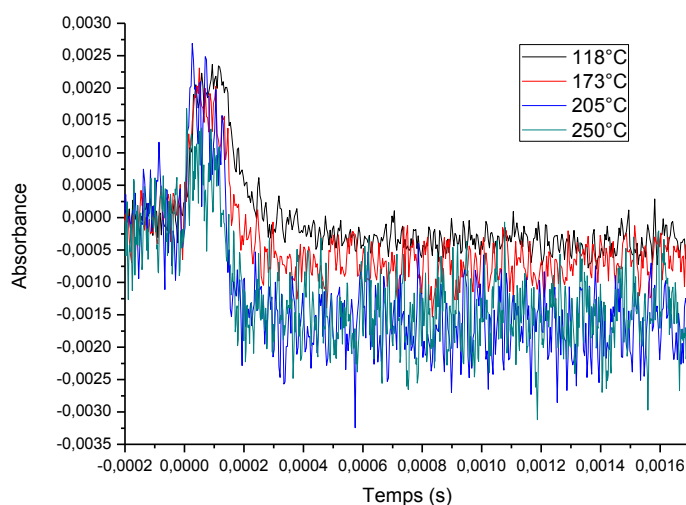


Figure IV-39 : Cinétiques de formation/disparition à 357 nm obtenues à plusieurs températures lors de l'irradiation d'une solution de NaBr à 0,01 M avec des ions carbones C^{6+} de 975 MeV.

La cinétique à 118°C ressemble à celle obtenue avec la solution de HBr de même concentration. L'absorbance maximale est par ailleurs plus faible : 0,0023 au lieu de 0,008

pour une même dose. La disparition de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ est de plus en plus rapide entre 118°C et 250°C : de 600 μs à 118°C, elle se fait en seulement 200 μs à 250°C.

Pour les températures supérieures à 100°C, on observe des absorbances négatives. Il s'agit d'un blanchiment et il augmente en valeur absolue avec la température. A un temps supérieur à la microseconde, la valeur de l'absorbance se stabilise à -0,0005 pour 118°C et -0,00075 pour 173°C. Elle se stabilise à -0,0016 pour une température supérieure à 200°C.

Ce blanchiment peut être due à la consommation de Br^- par le mécanisme chimique de formation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$. Donnons une estimation de la valeur du coefficient d'extinction molaire de Br^- dans ces conditions, à 250°C.

Il faut deux ions bromures pour former l'espèce $\text{Br}_2^{\bullet-}$. Par conséquent, l'absorbance due à un ion bromure dans la zone de blanchiment à 250°C peut s'écrire :

$$\Delta A = 2 \times \epsilon_{357 \text{ nm}}(\text{Br}^-) \times l \times [\text{Br}^-] = 2 \times \epsilon_{357 \text{ nm}}(\text{Br}^-) \times l \times \rho \times d \times G(\text{HO}^{\bullet})$$

Nous prenons $G(\text{HO}^{\bullet}) = 0,8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ d'après la littérature³⁶.

Numériquement, on trouve $\epsilon_{357 \text{ nm}}(\text{Br}^-) = 200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 250°C. A 173°C, le coefficient d'extinction molaire est plus faible ($100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Ces valeurs semblent très élevées mais suffisent à montrer le déplacement du spectre de l'ion bromure vers le rouge avec la température (effet bathochrome).

Partie 3. Influence de la valeur du TEL sur le mécanisme d'oxydation de Br^- par HO^\bullet

L'effet de TEL est un phénomène qui s'exprime dès le dépôt d'énergie et au cours de l'étape physicochimique et durant l'étape hétérogène, c'est-à-dire jusqu'à environ 100 ns après le passage de la particule ionisante. En utilisant des concentrations en HBr supérieures à 0,1 M, la capture chimique se produit à des temps inférieurs à la nanoseconde et tombe donc à un moment où s'exprime complètement l'effet de TEL. La manière dont l'énergie se dépose dans la solution doit avoir une influence sur le rendement d'oxydation puisque les radicaux hydroxyles sont encore impliqués dans la structure de la trace d'ionisation.

I. Evolution du $G_{\text{ox}}(\text{Br}^-)$ en fonction du type de rayonnement

Dans le cadre de nos expériences, on s'attend *a priori* à ce que les rendements d'oxydation de Br^- mesurés avec des ions carbones ou des hélions (particules à TEL élevé) soient inférieurs à ceux obtenus avec des rayons X (TEL faible), comme cela a été observé par Baldacchino *et al.*⁴² ou Taguchi *et al.*⁴³.

Cependant, on sait depuis les expériences de capture de LaVerne et Schuler⁶ et les premières expériences de Jonah⁴⁴ que le rendement du radical hydroxyle est maximal à temps très courts, avant qu'il ne soit recombéné, déjà dans les traces. Les concentrations de HBr que nous avons utilisées (Tableau IV-44) sont toutes supérieures à 0,1 M, ce qui donne des temps de capture tous inférieurs à 1 ns. Les rendements de HO^\bullet à ces temps là sont donc aussi sensés revenir au niveau de ceux que l'on détermine aux TEL les plus faibles.

Comme le montre le Tableau IV-44, le rendement d'oxydation de l'ion bromure augmente, faiblement certes, au fur et à mesure que la concentration initiale en HBr augmente (lecture verticale du tableau) : nous observons bien un petit effet de capture.

Par contre il est moins évident de tirer une tendance sur l'effet de TEL, en changeant de particule ionisante (lecture horizontale du tableau).

Tableau IV-44 : Comparaison des rendements d'oxydation de Br^- en fonction du rayonnement et du gaz de saturation. Rendements exprimés en $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$.

HBr (M)	Gaz de saturation	Ions carbone 975 MeV	Héliions 70 MeV*	X 13,4 keV*	X 14,5 keV*	X 13 keV	X 17 keV
0,1	air	5,0	3,7	/	/	2,9	5,0
	N ₂	4,2	2,0	/	/	2,3	4,2
	N ₂ O	5,0	/	/	/	2,9	4,3
0,3	air	5,3	4,4	3,5 (O ₂ sat)	3,4 (O ₂ sat)	3,8	5,2
	N ₂	/	/	2,8	2,7	2,9	5,0
	N ₂ O	/	/	3,1	3,2	3,3	5,4
0,6	air	5,8	5,0	3,2 (O ₂ sat)	3,0 (O ₂ sat)	7,1	7,6
	N ₂	5,3	3,8	2,1	3,0	5,6	6,9
	N ₂ O	5,3	/	3,6	3,0	6,0	9,0
0,9	air	7,7	7,3	/	/	/	/

* les solutions irradiées sont agitées (dilution).

En fait, il s'agit de comparer des expériences ayant été réalisées dans des conditions d'observation similaires. Nous avons vu précédemment que l'agitation de la solution a une grande influence sur la valeur de G_{ox} . Afin de s'affranchir de cet effet, nous pouvons comparer des G_{ox} obtenus sans agitation.

A. Quelques tendances et explications

On constate que le rendement d'oxydation de Br^- obtenu lors d'irradiations avec des ions carbone de 975 MeV est supérieur à celui obtenu avec des rayons X de 13 keV pour des concentrations en HBr inférieures à 0,3 M.

Cela peut provenir du fait qu'à TEL élevé, il y a davantage de recombinaisons entre les radicaux hydroxyles et le peroxyde d'hydrogène est formé dans la trace. Il peut donc participer très tôt à l'oxydation de l'ion bromure d'après le mécanisme proposé.

Les rayons X de 13 keV correspondent à un rayonnement de faible transfert d'énergie linéique. Par conséquent, les recombinaisons se font très peu dans la trace et les espèces issues

de la radiolyse ont le temps de diffuser et de réagir lors de réactions inter-grappes qui se produisent à des temps plus longs. La formation de H_2O_2 est bien plus tardive et nécessite d'abord la formation du radical HO_2^\bullet (cas des solutions aérées uniquement), puis de la dismutation de ce même radical. Cette dernière réaction est très lente.

A plus haute concentration en acide bromhydrique, nous remarquons que le rendement d'oxydation de Br^- est du même ordre de grandeur que celui observé lors d'irradiations avec des ions carbones de 975 MeV. L'ajout combiné d'ions Br^- et H^+ vient « masquer » l'effet de TEL. Les réactions conduisant à la production de H_2O_2 sont de plus en plus rapides, notamment celle entre H^\bullet et Br^- . Les réactions de capture se produisent à des échelles inférieures à la nanoseconde et se produisent de plus en plus dans la trace.

Avec l'élévation de la concentration en HBr, le mécanisme réactionnel tend à s'uniformiser quel que soit le type de rayonnement ou l'atmosphère saturant la solution. Les réactions sont de plus en plus rapides. Elles se produisent à des temps très courts et les paramètres que sont l'effet de TEL (les rendements des espèces moléculaires augmentent avec le TEL) et l'atmosphère saturante n'ont pas le temps de s'exprimer.

B. Rôle de l'agitation : la dilution

Pour les rayons X d'une dizaine de keV (énergie sous le seuil de Br), on constate que l'agitation a pour effet de diminuer la valeur de G_{ox} . Alors que ces rendements sont similaires pour une concentration en HBr de 0,3 M, les G_{ox} sont pratiquement divisés par 2 pour une concentration en HBr de 0,6 M. L'agitation de la solution a donc tendance à ne pas favoriser l'oxydation de l'ion bromure. En effet, cette agitation entraîne la dilution des espèces réactives dans un plus grand volume. Si la solution est statique, la dose est délivrée à un petit volume et donc les espèces peuvent réagir très rapidement (réactions de capture ou recombinaisons), surtout si la dose augmente ou si la concentration en capteurs augmente. En revanche, l'agitation de la solution disperse les espèces réactives dans un plus grand volume de solution. Elles auront plus de mal à réagir entre elles. Plus le facteur de dilution est grand, plus les réactions de capture et les recombinaisons se font à des temps longs. Cela contribue à diminuer le rendement d'oxydation de l'ion bromure.

C. Les données de la littérature à faible TEL

Comme il l'a été abordé dans le chapitre I, les électrons et photons sont caractérisés par un faible TEL et engendrent des zones d'ionisations suffisamment éloignées pour être indépendantes les unes des autres. Les rayons X d'une dizaine de keV ont un TEL similaire à celui des rayons γ ou des électrons accélérés. Sa valeur est d'environ 0,3 eV/nm.

Le rendement d'oxydation de l'ion bromure a déjà été étudié lors d'irradiation avec des rayons γ . Ainsi les travaux de Mirdamadi¹² ont permis de déterminer les G_{ox} pour des solutions saturées en protoxyde d'azote de NaBr à 2M dont le pH était ajusté à 1. La valeur observée était égale à $3,3 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$. Cette valeur est à rapprocher de celle obtenue lors de nos irradiations avec des rayons X de 13 keV en l'absence d'agitation. A 0,6 M, nous avons obtenu un G_{ox} de $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ pour la solution saturée en N_2O . Nos valeurs sont bien supérieures à celles obtenues par Mirdamadi alors que la concentration en capteurs est bien plus faible dans notre étude. Cela peut s'expliquer du fait que nous travaillons avec de l'acide bromhydrique et que le mécanisme d'oxydation fait réagir à plusieurs reprises la molécule de HBr. Mirdamadi a étudié la radiolyse de solutions de NaBr en présence d'acide perchlorique et par conséquent le mécanisme d'oxydation est plus lent. Il faut tenir compte de la vitesse de l'échange cationique en solution. En effet, l'acide perchlorique se dissout dans l'eau en ions perchlorates et en ions hydroniums. Les ions bromure sont en solution accompagnés de leur contre-ion, Na^+ . De plus, la capture de HO^\bullet par Br^- en présence de NaBr et d'acide perchlorique implique beaucoup plus d'espèces (5 espèces) que dans le cas de l'utilisation de HBr (3 espèces).

De plus, dans le cas de nos travaux le pH n'est pas fixé à 1, nous avons utilisé des solutions à 0,6 M à pH naturel, soit $pH = 0,2$. Notre concentration en H^+ en solution (0,6 M) est supérieure à celle utilisée dans les expériences de Mirdamadi. Les processus d'oxydation sont plus rapides dans notre cas puisque nous avons pu voir à quel point l'acidité joue un rôle clé dans le mécanisme d'oxydation.

Nous constatons cette même tendance en comparant nos résultats avec ceux de Balcerzyk *et al.*²⁶ de 2011. Lors de l'irradiation avec des rayons γ de solutions aérées de NaBr de concentration 2 M en présence d'acide perchlorique (pH 1), elle a calculé un G_{ox} de $5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$. Nos expériences ont conduit à la valeur de $7,1 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ pour des solutions aérées contenant 0,6 M de HBr et irradiées avec des rayons X de 13 keV. Notre G_{ox} est là aussi bien supérieur à celui déterminé par Balcerzyk *et al.* car notre milieu est bien plus acide.

II. Le cas particulier des rayonnements à TEL élevé

A. Cas des ions lourds

Les ions lourds sont définis par un TEL élevé et produisent des zones d'ionisations proches les unes des autres pouvant se chevaucher en devenant ainsi dépendantes. Les recombinaisons intergrappes s'ajoutent donc aux recombinaisons intragrappe augmentant la concentration des espèces moléculaires telles que H_2O_2 ou encore H_2 . Par conséquent, la réaction entre le radical HO^\bullet et l'ion bromure aboutissant à la formation de Br_2^\bullet entre en compétition avec la réaction de recombinaison $\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet$ formant H_2O_2 . Il en est de même pour celle entre $\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet$ avec comme produit H_2 et celle du radical H^\bullet avec les gaz O_2 ou N_2O . Ces compétitions diminuent donc la quantité d'espèces oxydantes formées réagissant avec Br^- . En conséquence, $G_{\text{ox}}(\text{Br}^-)$ en ions lourds devrait donc être inférieur au $G_{\text{ox}}(\text{Br}^-)$ en photons ou électrons.

Intéressons nous au cas des hélions. Ces derniers, au fur et à mesure de leur parcours au sein du milieu, perdent leur énergie *via* une augmentation progressive d'ionisations puisque l'énergie diminuant, le TEL croît. La courbe illustrant la perte d'énergie de l'ion incident caractérisé par un TEL élevé en fonction du parcours au sein de la cible passe par un maximum puis chute brutalement (pic de Bragg, voir chapitre I). Le TEL n'est pas constant dans les expériences avec des hélions (TEL moyen).

Cette faible pénétration est toutefois suffisante pour irradier la solution agitée magnétiquement.

B. Comparaison entre TEL constant et TEL moyen à même valeur de TEL

L'irradiation avec des ions de TEL comparable donne des résultats différents en terme de rendement.

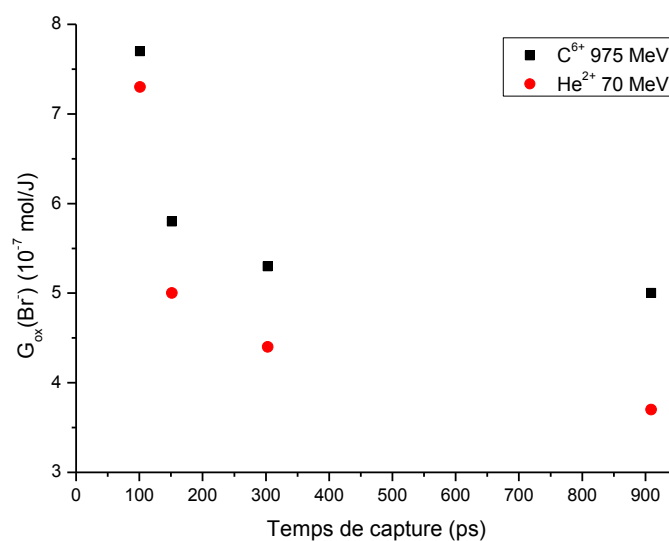


Figure IV-40 : Evolution du rendement d'oxydation de l'ion bromure en fonction du temps de capture.

La comparaison entre TEL moyen et TEL constant conduit à deux tendances :

- avec les hélions (TEL moyen), la recombinaison $HO^\bullet + HO^\bullet$ est plus efficace dans le pic de Bragg. La trace est courte et la majorité du dépôt d'énergie se fait dans le pic de Bragg. Il y a donc moins de HO^\bullet disponibles en moyenne. Il y a davantage de molécules de H_2O_2 formées. Cela a été expliqué dans les récentes études expérimentales sur le pic de Bragg⁴⁵.

- le radical HO_2^\bullet est créé dans la trace dans les deux cas (en anaérobie). La concentration moyenne en HO_2^\bullet est plus grande dans le cas des hélions car le pic de Bragg est présent dans la solution. Le phénomène expliquant la formation de HO_2^\bullet , la multi-ionisation de la molécule d'eau, est en effet exacerbé dans le pic de Bragg. La densité d'ionisation y est telle que les molécules d'eau doivent céder plusieurs électrons au milieu.

Pourtant les $G_{ox}(Br^-)$ sont plus faibles qu'avec les ions lourds de TEL similaire, à TEL constant.

Nous pensons que ces effets sont réalistes et que la dilution appliquée par l'agitation ne joue pas de façon significative. En effet, la première raison est que le faisceau d'ions C^{6+} du GANIL n'est pas focalisé et que le débit de dose n'est pas excessif. La deuxième raison vient des valeurs de $G_{ox}(Br^-)$ à 0,9 M (cf Figure IV-40) : elles deviennent semblables pour les ions C^{6+} et les hélions.

Entre 0,1 et 0,9 M, les radicaux HO^\bullet sont de plus en plus accessibles au processus d'oxydation car la réaction de capture $\text{Br}^- + \text{HO}^\bullet$ est plus rapide alors que la réaction de recombinaison $\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet$ n'est pas accélérée. A plus forte concentration en HBr (supérieure à 1 M), on aurait des valeurs de $G_{\text{ox}}(\text{Br}^-)$ équivalents puisque $G_{\text{ox}}(\text{Br}^-) = 2 G_{\text{initial}}(\text{HO}^\bullet)$ qui par définition est le même à une échelle de temps donné. Cela reste à vérifier.

La montée lente de la courbe de capture pour He^{2+} et sa montée brusque pour la concentration de 0,9 M montre que dans la structure de la trace, la capture atteint un domaine où les ionisations et les radicaux HO^\bullet sont plus nombreux. Pour les ions C^{6+} la progression plus lente montre que les radicaux HO^\bullet sont répartis de façon plus diffuse autour de l'axe de propagation. La pénombre de la trace (phénomène décrit dans le Chapitre I) créée par le passage des ions carbonés est bien plus large que celle créée par des ions plus petits comme les hélions et donc la densité d'ionisation y est plus faible, favorisant la diffusion des espèces issues de la radiolyse. Les radicaux hydroxyles s'échapperaient donc plus des recombinaisons agissant au cœur de la trace que dans le cas d'une ionisation par He^{2+} .

Ces aspects liés à la structure fine du dépôt d'énergie initial ont été assez largement évoqués dans la littérature en particulier en confrontant les simulations⁴⁶ et les déterminations de rendement par la méthode de capture.

Nous essaierons dans la dernière partie de ce chapitre IV de retrouver l'influence de la structure de la trace dans les simulations Monte Carlo appliquées au système chimique de HBr .

Partie 4. Apport de la simulation dans la compréhension du mécanisme

Pour parvenir à une meilleure compréhension du mécanisme d'oxydation radiolytique de l'ion bromure, nous allons confronter les résultats expérimentaux à des simulations. Des codes de calcul permettent en effet de calculer l'évolution des concentrations des espèces au cours du temps après et pendant l'irradiation et en fonction de nombreux autres paramètres. De plus, ces codes permettent de déterminer des données auxquelles il est difficile d'accéder expérimentalement : échelle de temps très courte (picoseconde) et très grande (milliers d'années, en mode prédictif donc).

Nous distinguons deux grandes étapes dans la radiolyse de l'eau : l'étape hétérogène qui recouvre en fait la structure du dépôt d'énergie jusqu'aux premières réactions chimiques et l'étape homogène où les radicaux et molécules sont répartis de façon homogène dans le milieu. Ces étapes se succèdent dans le temps, la première, de 10^{-12} à 10^{-6} s et la seconde, à partir de 10^{-7} - 10^{-6} s. Ces étapes peuvent être modélisées par deux codes de calcul de concepts différents. L'étape hétérogène est décrite par un programme de simulation de type Monte Carlo. Le concept et son exploitation en chimie sous rayonnement ont été développés depuis les années 1990. On peut citer par exemple le code mis au point à l'université de Sherbrooke (Canada)⁴⁷. L'étape de chimie homogène est traitée par un code de cinétique chimique, classique, qui résout le système d'équations différentielles donné par l'ensemble des réactions chimiques : CHEMSIMUL®⁴⁸ est l'un des programmes les plus performants et qui a été développé conjointement entre les équipes de Risø au Danemark et le CEA à Saclay pour ce qui est de sa version finale incluant la possibilité d'un rayonnement incident mixte (α , β , γ , n).

I. La simulation Monte Carlo

A. Principe

Les réactions chimiques ont été analysées de manière théorique en prenant en compte la structure de la trace d'ionisation. Cela contribue à donner une bonne vision d'ensemble des réactions se produisant dans la trace.

Les processus d'excitations et d'ionisations dus au passage de particules énergétiques ont un caractère stochastique. Cela a pour conséquence de rendre la distribution des radicaux hétérogène dans de petits amas de molécules ionisées, formés le long des trajectoires d'irradiation. La description de ces grappes initiales en termes de nature, nombres et répartition spatiale des radicaux primaires, ainsi que la distribution de ces grappes le long des trajectoires d'irradiation font l'objet de nombreuses recherches aussi bien expérimentales que théoriques dans le but de prédire l'évolution d'un système soumis à une exposition à des rayonnements ionisants de tout type.

Deux approches différentes peuvent être utilisées afin de modéliser la chimie se produisant dans les grappes : l'approche déterministe⁴⁹ et l'approche stochastique^{47, 50}.

L'approche déterministe est basée sur la notion de grappe moyenne à la fin de l'étape physicochimique. Cette entité contient tous les produits radicalaires initiaux à une certaine valeur de rendement et dans une certaine distribution spatiale et en équilibre thermique avec le liquide. A faible TEL, les grappes sont considérées comme des sphères isolées avec une distribution Gaussienne de chaque espèce. Le rendement initial et la distribution spatiale de chaque espèce radicalaire sont dans ce cas des paramètres empiriques ajustés pour être en accord avec les données expérimentales. Un ensemble d'équations différentielles couplées est ensuite résolu afin d'obtenir la cinétique non homogène des processus de formation de grappes et de diffusion. Les simulations déterministes sont bien adaptées pour étudier les événements radiolytiques se produisant durant l'étape non homogène et permettent une bonne description réaliste de ce qui se passe dans la trace. Elles donnent accès à de bonnes prédictions sur la dépendance temporelle des rendements G. Cependant, puisque le modèle est basé sur le concept de grappes moyennes, il n'est pas adapté au phénomène de recouvrement des grappes, effet non négligeable à haut TEL.

D'un autre côté, l'approche stochastique est basée sur des calculs Monte Carlo afin de générer directement une distribution spatiale initiale et les rendements des espèces radiolytiques

durant l'étape pré-chimique en utilisant les sections efficaces des interactions entre particules chargées et solvant (et entre particules chargées et solutés éventuellement). Ainsi, malgré un coût de calcul informatique supérieur, les simulations stochastiques apportent davantage un aperçu fondamental sur les interactions des particules chargées et les structures de traces. Cependant, la précision de ces simulations dépend fortement de la valeur des sections efficaces d'interaction (on note notamment des incertitudes sur les valeurs des sections efficaces des interactions élastiques et inélastiques). Afin de valider et d'améliorer les modèles de la chimie induite sous rayonnement, il est nécessaire de fournir des cinétiques expérimentales avec une grande résolution temporelle et avec un bon rapport signal sur bruit. En effet, beaucoup d'études illustrent que les modèles de grappes sont très sensibles aux paramètres expérimentaux.

Pour notre étude nous avons utilisé un code qui a été développé par Benoît Gervais au CEA et Michaël Beuve de l'IN2P3 à Lyon. C'est un programme de type pas à pas qui utilise les sections efficaces du programme de Cobut *et al.* De récentes améliorations dans la prise en compte des éventuelles multi-ionisations ont été implémentées par Gervais *et al.*⁵¹. Il ne gère pas les effets de température. Un calcul effectué au centre de calcul de l'IN2P3 de Lyon dure en moyenne 5 minutes, pour calculer l'effet de la trace d'un ion.

B. La simulation de l'irradiation du système bromé

Nous nous intéressons en particulier à l'évolution du rendement de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ au cours du temps puisqu'il est le précurseur de l'espèce Br_3^- . De plus c'est l'espèce la plus stable sur les échelles de temps qui vont nous intéresser dans un premier temps (de la nanoseconde à la microseconde). Br_3^- n'apparaît de manière significative que durant l'étape homogène, c'est-à-dire plus d'une microseconde après le passage de la particule ionisante.

Nous souhaitons dans un premier temps vérifier que la simulation permet de reproduire le mécanisme d'oxydation radiolytique de Br^- qui est connu aussi bien en milieu acide que neutre.

Pour cela nous allons analyser les résultats obtenus pour une solution désaérée de HBr dont la concentration initiale est 100 mM. Tout d'abord, nous simulons l'irradiation de cette solution avec des électrons accélérés à 500 keV qui vont reproduire l'action des électrons issus des accélérateurs ALIENOR et ELYSE (plusieurs MeV, même TEL : 0,3 eV/nm).

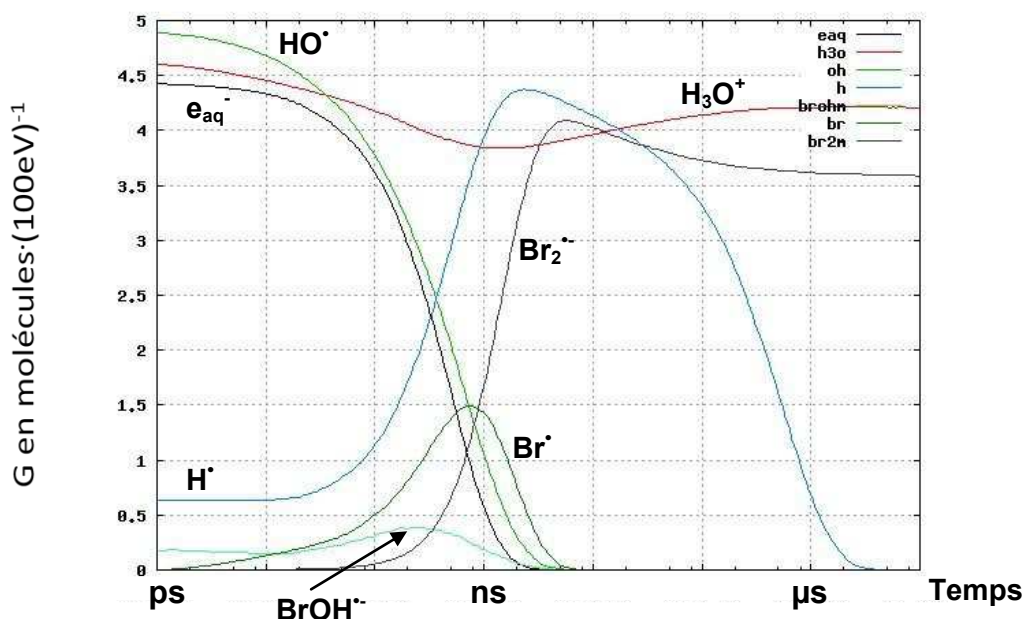


Figure IV-41 : Evolution des principales espèces présentes en solution lors de la simulation d'une solution désaérée de HBr à 100 mM irradiée avec des électrons de 500 keV ($h3o = H^+$, $brohm = BrOH^{\cdot-}$, $br2m = Br_2^{\cdot-}$ pour la légende).

En observant les principales espèces présentes à l'échelle subnanoseconde d'après la Figure IV-41, on constate que les résultats de la simulation sont en accord avec le mécanisme réactionnel proposé en milieu acide. En effet, rapidement après le dépôt d'énergie dans le milieu, l'espèce $BrOH^{\cdot-}$ est formée à partir de la réaction entre Br^{\cdot} et HO^{\cdot} . Cela explique pourquoi à l'échelle de la picoseconde, le rendement de HO^{\cdot} calculé par la simulation n'est que de $4,8 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ au lieu de la valeur de $5,3 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ qui lui est attribuée dans l'eau pure (en tant que valeur du rendement initial de HO^{\cdot}). Le pouvoir de capture est très grand et cela entraîne des captures très précoces. Ensuite $BrOH^{\cdot-}$ est consommé très rapidement par H^+ pour donner Br^{\cdot} dont la concentration est maximale au bout de quelques centaines de picosecondes. Par conséquent, la formation de $Br_2^{\cdot-}$ à partir de la réaction entre Br^{\cdot} et Br^- se produit à un temps inférieur à la nanoseconde.

Cet enchaînement de réactions à l'échelle subnanoseconde est commun à tous les systèmes étudiés, quels que soient le type de rayonnement (TEL élevé/faible TEL) et le gaz de saturation envisagés. Ces paramètres agissent sur le système chimique et le modifient à des temps bien plus longs.

Nous allons donc nous intéresser aux phénomènes se produisant à une échelle supérieure à la nanoseconde.

1. Effet du type de rayonnement

Afin d'étudier uniquement l'effet du rayonnement et de s'affranchir de l'effet du gaz de saturation, nous avons choisi comme système chimique une solution acide de HBr à 100 mM désaérée avec de l'argon.

D'après la figure précédente, à faible TEL (cas des électrons accélérés à 500 keV), on remarque que le rendement de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ est élevé. Il atteint un maximum de $4,1 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ quelques nanosecondes après le dépôt d'énergie. Ensuite il décroît lentement pour atteindre $3,6 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ à l'échelle de la microseconde. Le rendement d'oxydation de Br^- étant lié à la formation de $\text{Br}_2^{\cdot-}$, on s'attend à une valeur de $G_{\text{ox}}(\text{Br}^-)$ importante.

Analysons les résultats de la simulation pour une irradiation à TEL plus élevé (30 eV/nm). Des ions carbone de 780 MeV et des hélions de 5 MeV sont utilisés dans nos simulations et sont à rapprocher respectivement des expériences menées sur le cyclotron GANIL qui fournit des ions carbone de 975 MeV et des expériences menées sur le cyclotron ARRONAX qui fournit des hélions de 70 MeV. Le TEL de ces particules, à ces énergies, est identique : **30 eV/nm**.

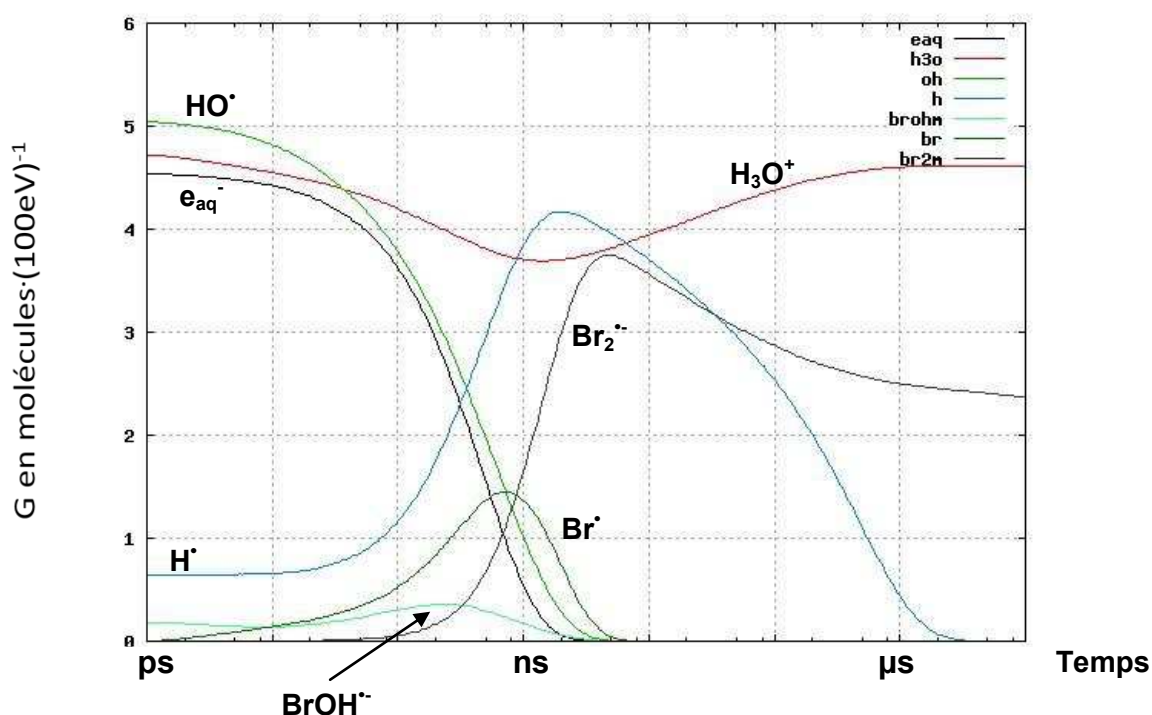


Figure IV-42 : Evolution des principales espèces présentes en solution lors de la simulation d'une solution désaérée de HBr à 100 mM irradiée avec des ions carbone de 780 MeV.

La Figure IV-42 montre qu'à TEL élevé (ions carbone de 780 MeV), la formation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ est moindre. Par exemple, pour une irradiation avec des ions carbone de 780 MeV, il atteint un maximum de $3,7 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ quelques nanosecondes après le dépôt d'énergie et décroît bien plus rapidement pour atteindre la valeur de **2,5 molécules $\cdot (100\text{eV})^{-1}$** à l'échelle de la microseconde.

Cette diminution de rendement peut s'expliquer du fait qu'à TEL élevé, la densité d'ionisation est plus importante. Les radicaux hydroxyles, espèces clés dans le processus d'oxydation radiolytique de Br^- , se recombinent davantage entre eux dans la trace créée par les ions que dans la trace créée par les électrons. On forme donc moins de $\text{BrOH}^{\bullet-}$ et *a fortiori* moins de $\text{Br}_2^{\bullet-}$.

Quel que soit le TEL, à l'échelle de la dizaine de nanosecondes, ces espèces sont réduites par H^{\bullet} pour redonner Br^- et H^+ :



Cependant, une réaction en parallèle se fait :



Cette réaction « protège » $\text{Br}_2^{\bullet-}$ de sa destruction par H^{\bullet} . Cette réaction de capture est d'autant plus rapide que la concentration en H^{\bullet} libres dans le milieu est importante à une même concentration en HBr donnée. Ainsi, on constate que lors d'une irradiation avec des électrons, il y a davantage d'atomes H^{\bullet} libres dans le milieu que lors d'une irradiation avec des ions lourds (la recombinaison des atomes H^{\bullet} y est davantage favorisée). A faible TEL, les atomes d'hydrogène vont donc préférentiellement réagir avec Br^- et seulement une faible partie va réduire $\text{Br}_2^{\bullet-}$. A TEL plus élevé, la concentration en H^{\bullet} libres est plus faible et la réaction de protection est moins efficace. Cette destruction est visible en regardant la courbe d'évolution de l'espèce H^+ formée au cours de la réduction. On constate qu'on en forme beaucoup plus dans le cas d'une irradiation à TEL élevé que dans le cas d'une irradiation à faible TEL.

Ceci est confirmé en comparant les résultats obtenus pour des TEL élevés mais avec des particules différentes.

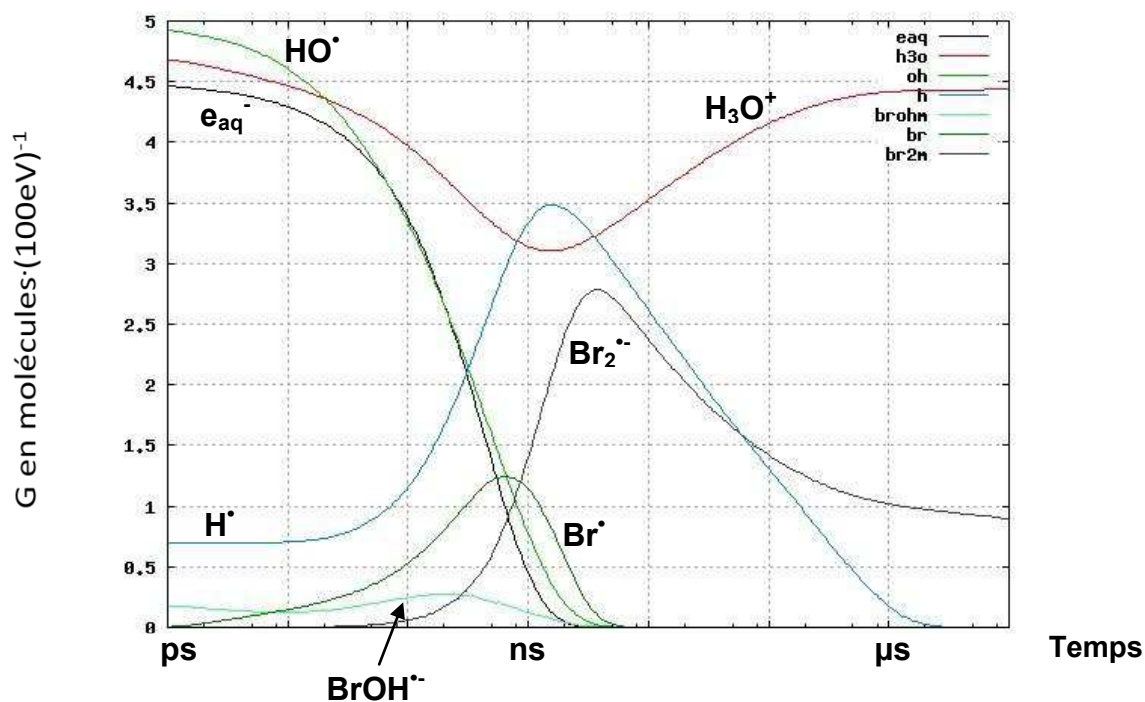


Figure IV-43 : Evolution des principales espèces présentes en solution lors de la simulation d'une solution désaérée de HBr à 100 mM irradiée avec des hélions de 5 MeV.

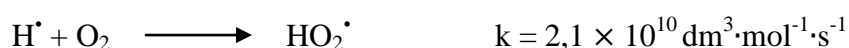
Dans le cas de l'irradiation avec des hélions de 5 MeV, le rendement maximal vaut $2,8 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ et décroît encore plus rapidement pour atteindre seulement $1,0 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ à l'échelle de la microseconde. Les hélions accélérés à 5 MeV, particules plus légères et moins rapides que les ions carbones de 780 MeV, déposent leur énergie dans un plus petit volume. La densité d'ionisation est bien plus importante, ce qui favorise davantage les réactions de recombinaison. Il n'est donc pas étonnant d'obtenir des rendements de formation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ bien plus faibles que dans le cas de l'irradiation avec des ions carbones. Les réactions de destruction de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ prennent un poids bien plus important dans ce cas précis, en milieu désaéré.

2. La nature du gaz de saturation et son rôle

Nous avons vu précédemment le système chimique désaéré HBr 100 mM en présence d'argon. Dans ce cas précis, nous avons vu qu'à partir de l'échelle de la nanoseconde, il y a une compétition entre deux réactions : $\text{H}^{\bullet} + \text{Br}_2^{\bullet-}$ et $\text{H}^{\bullet} + \text{Br}^-$. Nous savons qu'expérimentalement, l'irradiation de ce type de solutions conduit à des rendements d'oxydation faibles bien différents de ceux obtenus en milieu aéré. En effet les expériences en milieu aéré ont montré que l'oxydation radiolytique de Br^- était favorisée et que les rendements d'oxydation étaient donc bien supérieurs à ceux obtenus en milieu inerte.

Essayons de comprendre ce qui se passe dans ce système à une échelle supérieure à la nanoseconde (et inférieure à la dizaine de microsecondes).

Tout d'abord nous avons simulé un système chimique contenant 100 mM de HBr et 0,25 mM d'oxygène moléculaire (milieu aéré) irradié avec des ions carbones de 780 MeV. Dans un premier temps, nous utilisons le même ensemble de réactions chimiques que celui utilisé dans le cas des solutions désaérées avec de l'argon (cf Figure IV-44). La différence majeure avec la figure précédente vient de la présence de O₂. Les atomes H sont capturés par cette espèce au bout de plusieurs nanosecondes :



Comme dans le cas des solutions désaérées avec de l'argon, cette réaction est en compétition avec les deux autres réactions de capture : $\text{H}^\bullet + \text{Br}_2^\bullet$ et $\text{H}^\bullet + \text{Br}^\bullet$.

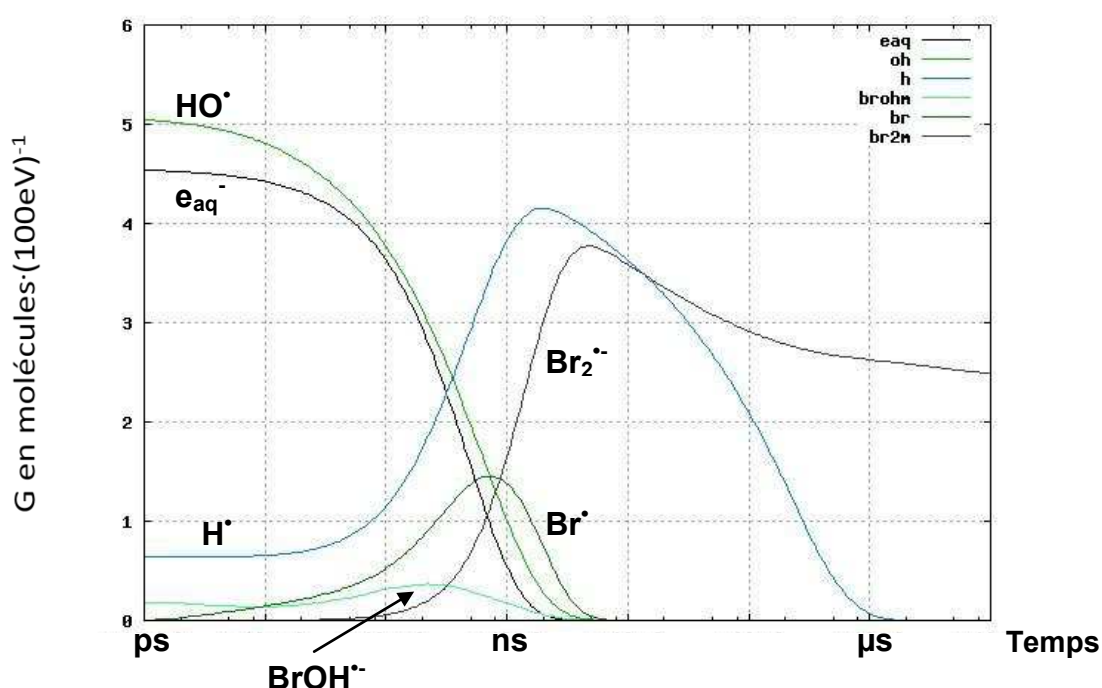
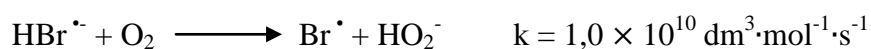


Figure IV-44 : Evolution des principales espèces présentes en solution lors de la simulation d'une solution aérée de HBr à 100 mM irradiée avec des ions carbone de 780 MeV.

Sur la Figure IV-44, on constate que l'ensemble de ces réactions en milieu aéré conduit à un rendement $G(\text{Br}_2^{\bullet-})$ de **2,7 molécules·(100eV)⁻¹** à l'échelle de la microseconde. En milieu inerte, nous avons calculé $G(\text{Br}_2^{\bullet-}) = 2,5 \text{ molécules·(100eV)}^{-1}$ à cette même échelle.

La simulation d'un tel système semble montrer que le gaz de saturation n'a pas d'influence marquée sur le mécanisme d'oxydation radiolytique. Or nous savons expérimentalement que la nature de l'atmosphère saturante joue un rôle majeur dans l'obtention d'un panel large de valeurs de G_{ox} . Les travaux récents de Balcerzyk *et al.*²⁶ ont montré que l'oxygène moléculaire favorisait l'oxydation de Br^- à travers cette réaction chimique :



En tenant compte de cette réaction supplémentaire dans les calculs (cf Figure IV-45), nous constatons en effet que le rendement de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ calculé par la simulation, à l'échelle de la microseconde, est bien plus important : **3,2 molécules·(100eV)⁻¹**.

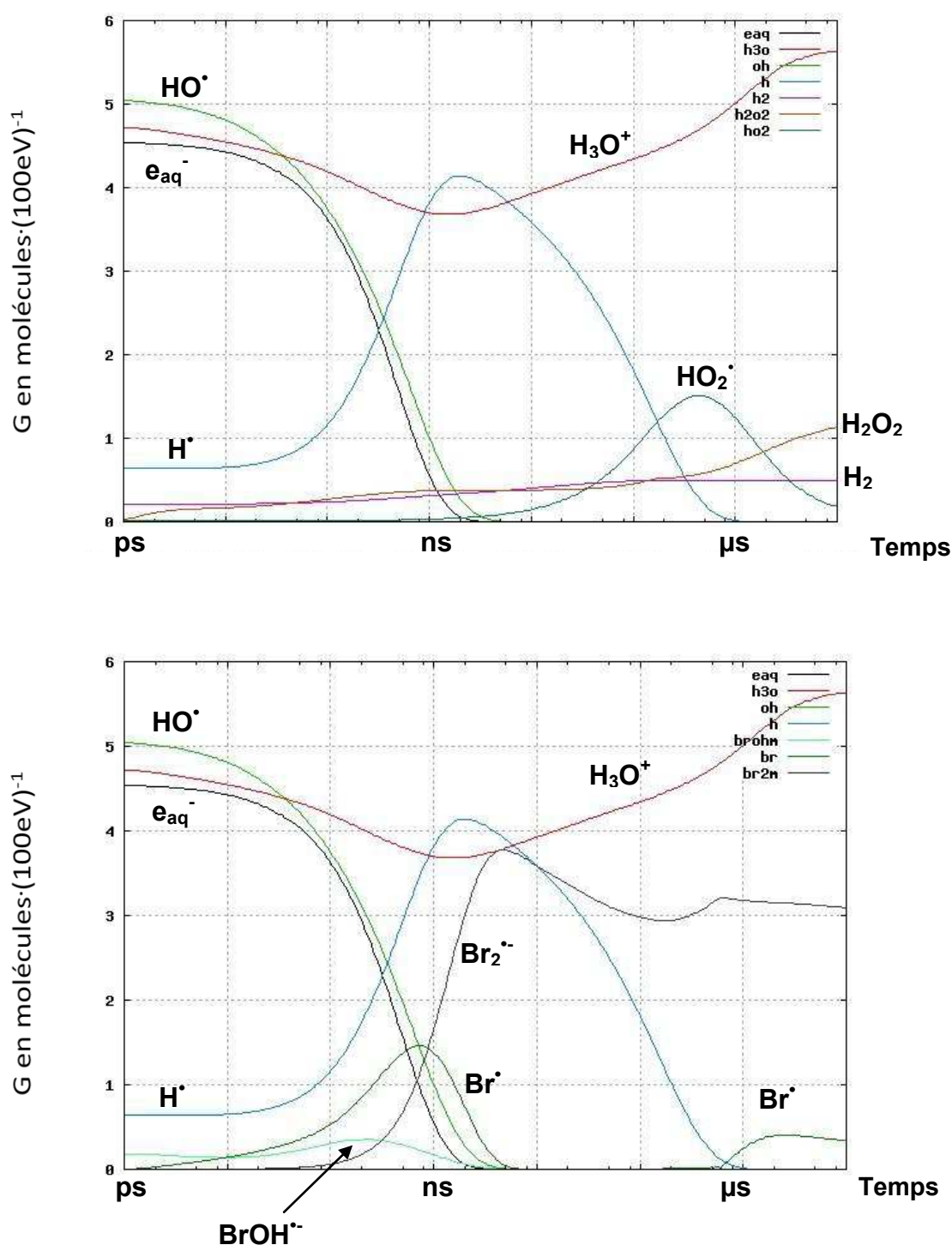
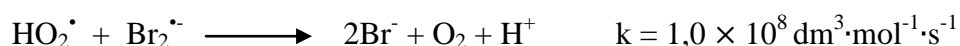


Figure IV-45 : Evolution des principales espèces présentes en solution lors de la simulation d'une solution aérée de HBr à 100 mM irradiée avec des ions carbones de 780 MeV. Mécanisme proposé par Balcerzyk *et al.*²⁶.

La présence d'oxygène moléculaire a un double effet bénéfique sur le rendement d'oxydation de l'ion bromure. En effet, le mécanisme proposé par Balcerzyk *et al.* montre que sa présence procure un caractère oxydant aux atomes d'hydrogène qui sont capturés par Br^\bullet . La

consommation d'un atome d'hydrogène aboutit à la formation du radical Br^\bullet qui est un précurseur de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ et donc de Br_3^- . De plus, une autre proportion non négligeable d'atomes d'hydrogène est capturée par ce même oxygène moléculaire. Cela entraîne d'une part une diminution du nombre de H^\bullet libres présents en solution qui pourraient ainsi réduire $\text{Br}_2^{\bullet-}$ comme cela a été abordé précédemment. D'autre part, les radicaux HO_2^\bullet sont bien moins réactifs que les atomes d'hydrogène et vont donc réduire $\text{Br}_2^{\bullet-}$ à des temps plus longs :



La production de H^+ due à cette réaction est visible sur la figure IV-45 à l'échelle de la microseconde (courbe rouge). Nous observons une accélération de la pente représentant la concentration de H^+ . A l'échelle de la microseconde, cette production est due à la fois à la destruction de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ par H^\bullet mais également à sa destruction par HO_2^\bullet .

A un même temps donné, en comparant le cas des solutions aérées et désaérées, on constate que la formation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ est bien favorisée en présence de O_2 .

Au-delà de la microseconde, l'augmentation du rendement de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ est due au jeu des réactions entre $\text{H}^\bullet + \text{Br}^-$ et de $\text{HBr}^{\bullet-} + \text{O}_2$.

Ce rôle de protection que l'on peut attribuer à O_2 est confirmé lors de la simulation du même système chimique avec des hélions de 5 MeV (cf Figure IV-46).

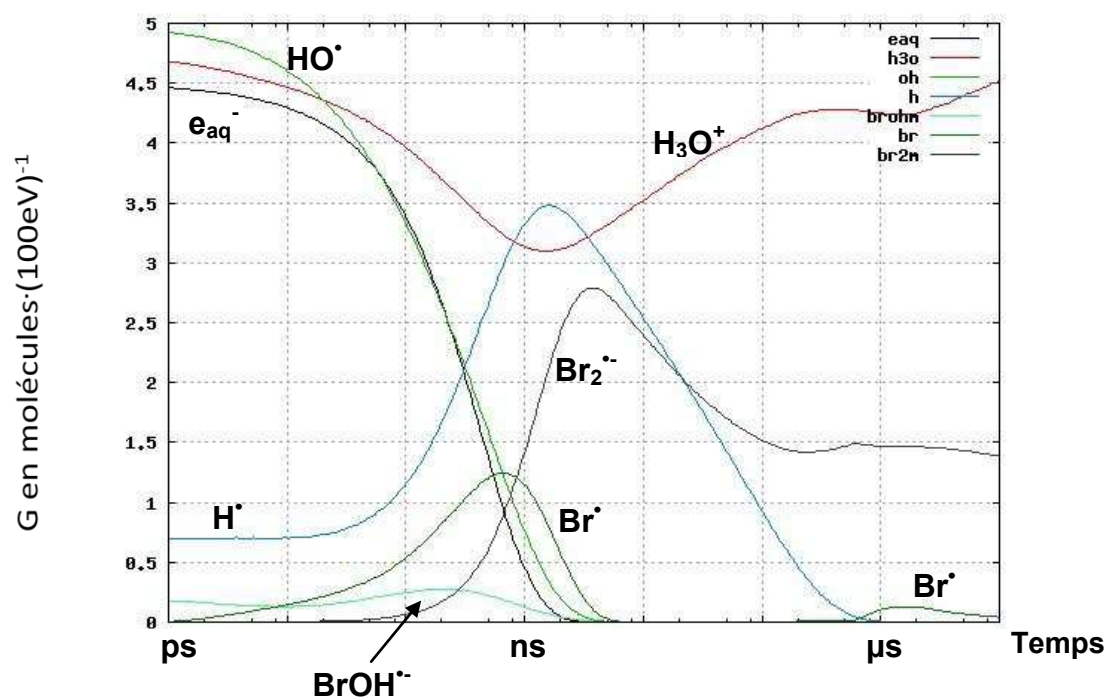
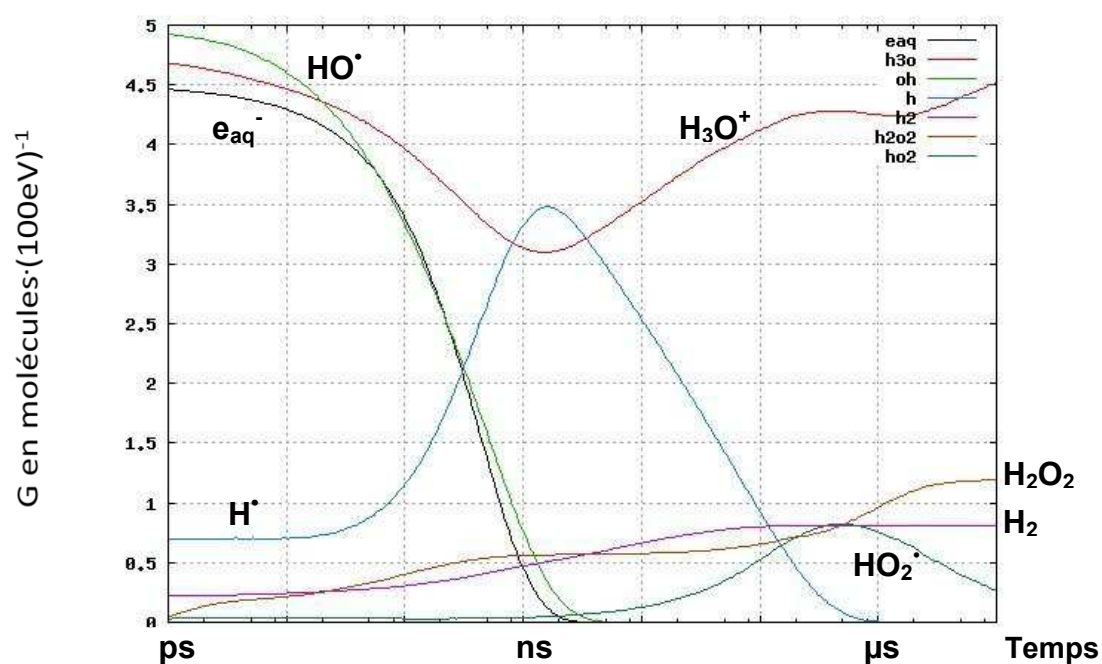


Figure IV-46 : Evolution des principales espèces présentes en solution lors de la simulation d'une solution aérée de HBr à 100 mM irradiée avec des hélions de 5 MeV. Mécanisme Balcerzyk *et al.*²⁶.

Comme nous l'avons vu précédemment, les recombinaisons se font de manière plus importante avec ce type de particules accélérées à cette énergie. Il y a donc moins de H^\bullet libres dans le milieu. Par conséquent, nous formons beaucoup moins de radicaux perhydroxyles ($G_{\max}(HO_2^\bullet) = 1,5 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ avec des ions carbone de 780 MeV contre $0,8 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ avec des hélions de 5 MeV). Nous nous retrouvons donc dans le cas de figure d'une solution désaérée où les atomes d'hydrogène peuvent réagir avec $Br_2^{\bullet-}$ et Br^\bullet , sachant que la réaction avec Br^\bullet est elle aussi moins efficace dans ces conditions. Une plus grande proportion de H^\bullet réduit $Br_2^{\bullet-}$ avant que la réaction entre H^\bullet et Br^\bullet vienne limiter cette destruction et favoriser l'oxydation radiolytique de l'ion bromure.

Nous constatons aussi que la présence d'oxygène moléculaire a un effet bien plus efficace sur l'oxydation de Br^\bullet dans le cas d'une irradiation avec des ions carbonés. Lors de la simulation de l'irradiation avec des hélions, le rendement calculé de $Br_2^{\bullet-}$ calculé chute à $1,5 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ à l'échelle de la microseconde.

Un autre effet protecteur vient de la concentration initiale en HBr. En effet, la simulation du même système chimique aéré mais avec une concentration initiale de 600 mM montre des résultats très intéressants dans la compréhension de la diversité des valeurs de G_{ox} que l'on a pu obtenir lors de nos expériences.

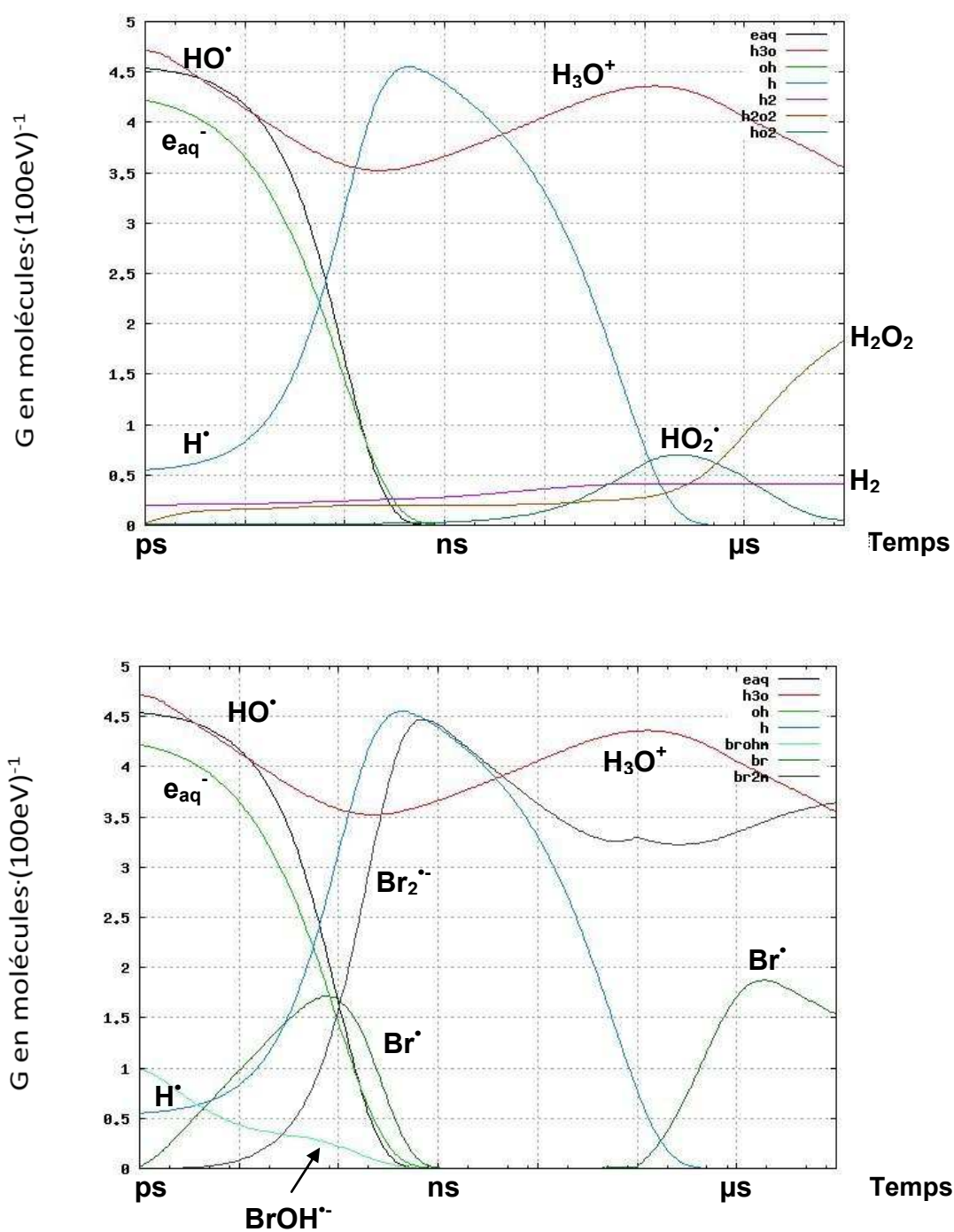


Figure IV-47 : Evolution des principales espèces présentes en solution lors de la simulation d'une solution aérée de HBr à 600 mM irradiée avec ions carbonés de 780 MeV.

A 600 mM en HBr, la concentration en Br^- est plus importante et la réaction entre H^\bullet et Br^- est davantage favorisée. La capture de l'atome d'hydrogène par l'oxygène moléculaire est donc moins efficace dans ces conditions ($G_{\text{max}}(\text{HO}_2^\bullet) = 0,7 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ à 600 mM de HBr contre $1,5 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ à 100 mM de HBr). Mais c'est surtout la réduction de Br_2^\bullet par l'atome d'hydrogène qui va être affectée et ainsi limitée du fait de la capture préférentielle des H^\bullet par Br^- . Ainsi à l'échelle de la microseconde, $G(\text{Br}_2^\bullet)$ est égal à $3,4 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ et ce rendement continue d'augmenter avec le temps (réaction de HBr^\bullet avec O_2). Les réactions de destruction de Br_2^\bullet par H^\bullet et HO_2^\bullet sont moins rapides que les réactions qui favorisent sa formation. Cette tendance est visible en regardant l'évolution de la courbe représentant les ions hydroniums H_3O^+ sur la Figure IV-47. Ces ions sont majoritairement formés lors de ces réactions de destruction. La concentration de H_3O^+ dans le milieu diminue à une échelle supérieure à la microseconde.

Le même phénomène est observé lors de la simulation de l'irradiation d'une solution de HBr 600 mM avec des hélions de 5 MeV. L'oxydation radiolytique est bien favorisée. A la microseconde, la simulation donne des valeurs pour $G(\text{Br}_2^\bullet)$ de $2,1 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ à 600 mM en HBr (contre $1,5 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ à 100 mM HBr).

3. L'acidité

Nous avons voulu vérifier si la présence d'oxygène en solution permet à elle seule d'expliquer les rendements élevés de $G(\text{Br}_2^\bullet)$. En effet, il faut garder à l'esprit que l'ensemble des réactions protectrices mettent en jeu l'oxygène mais également l'atome d'hydrogène. Le fait qu'il soit présent en grandes quantités (résultat de la conversion de l'électron hydraté par H^+) permet à l'ensemble de ce jeu de réactions de se faire. Il est intéressant de voir l'évolution du système chimique dans le cas d'un milieu aéré et neutre. La simulation d'une irradiation d'une solution aérée de NaBr à 100 mM va nous permettre d'en apprendre davantage sur l'action de l'oxygène et s'il permet d'expliquer à lui seul les différences de rendements entre les milieux aérés et inerte.

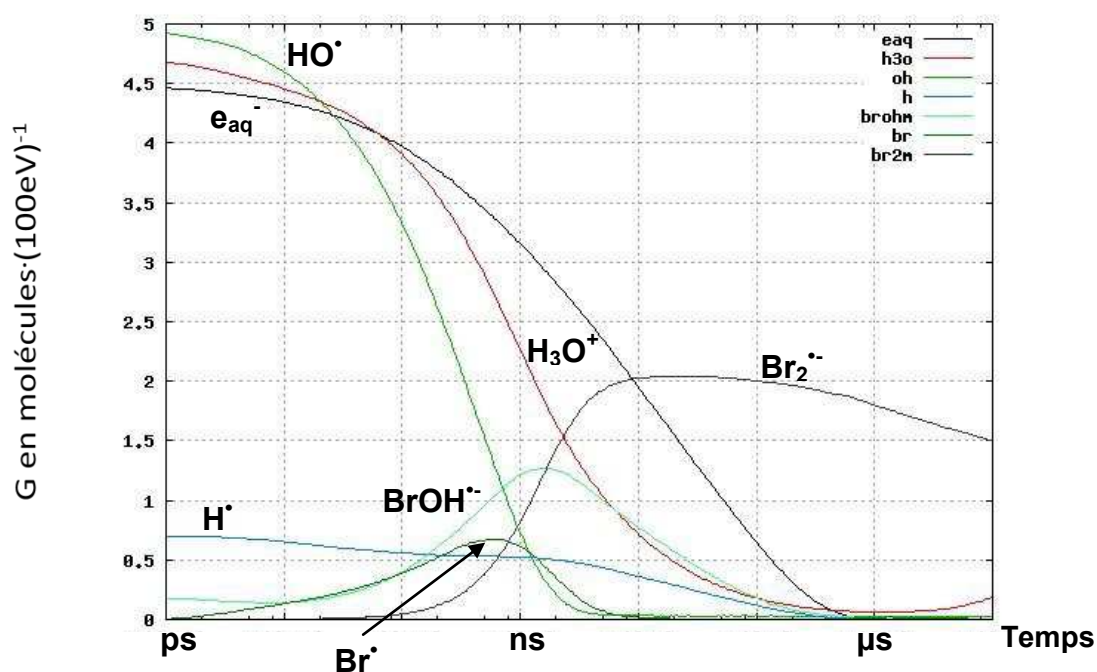
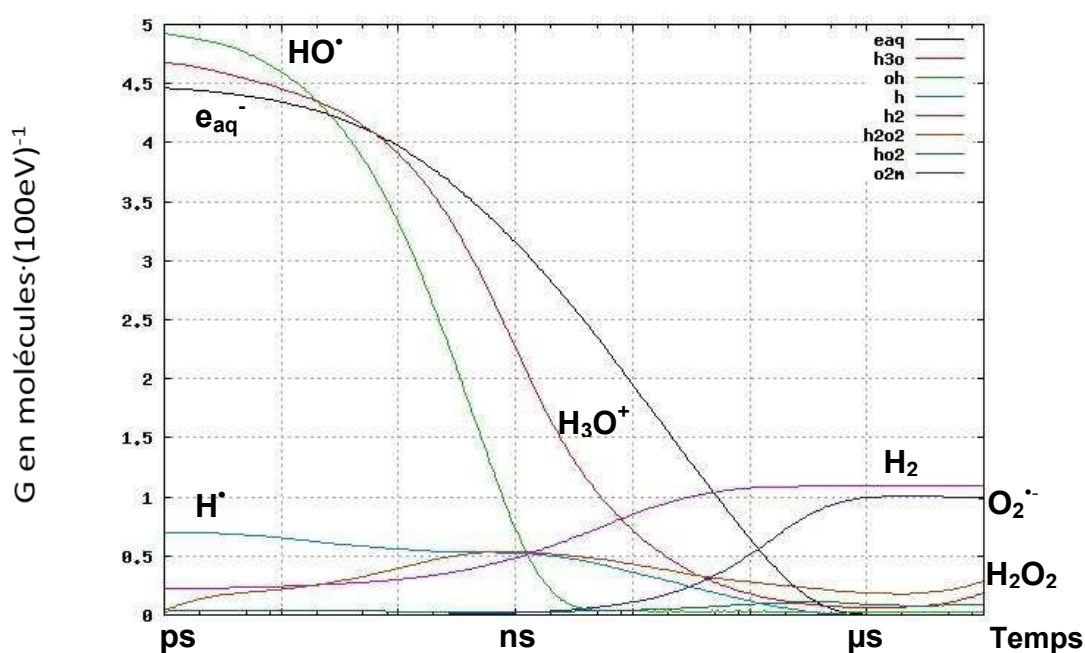


Figure IV-48 : Evolution des principales espèces présentes en solution lors de la simulation d'une solution aérée de NaBr à 100 mM irradiée avec des hélions de 5 MeV.

La Figure IV-48 montre l'évolution des rendements des principales espèces présentes en solution à la suite de l'irradiation d'une solution de NaBr à 100 mM (pH = 6) avec des hélions de 5 MeV. Nous relevons plusieurs différences par rapport aux allures des courbes calculées dans le cas des solutions acides de HBr à la même concentration et irradiées avec le même

type de particules. En effet, nous constatons tout d'abord que la formation de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ est bien plus lente. Le rendement maximal de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ est atteint après plusieurs dizaines de nanosecondes alors que ce maximum est visible après seulement quelques nanosecondes dans le cas d'une solution de HBr 100 mM. Ceci est parfaitement compréhensible du fait qu'en milieu neutre, $\text{BrOH}^{\cdot-}$ ne réagit pas avec H^+ mais avec un autre ion bromure. Cette réaction est bien plus lente comparée à la réaction entre $\text{BrOH}^{\cdot-}$ et H^+ observée en milieu acide ($k = 4,4 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).



Comme en milieu acide, nous constatons la disparition de $\text{Br}_2^{\cdot-}$. Cependant, cette disparition n'est pas due à la réaction avec H^{\cdot} puisque ces atomes sont minoritaires en milieu neutre. Les espèces susceptibles de réduire $\text{Br}_2^{\cdot-}$ sont l'électron hydraté et $\text{O}_2^{\cdot-}$ (produit de la capture d'une partie des électrons hydratés par O_2).

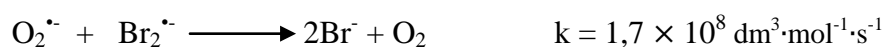
L'électron hydraté est donc le principal réducteur dans ce milieu et contribue à diminuer le rendement de $\text{Br}_2^{\cdot-}$.



La disparition de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ semble être bien plus lente que dans le cas d'un milieu acide aéré. Le rendement de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ calculé par la simulation est de $2 \text{ molécules} \cdot (100\text{eV})^{-1}$ quelques dizaines de nanosecondes après le passage du faisceau ionisant. Une microseconde après le dépôt d'énergie créé par les hélions de 5 MeV, sa valeur est de **1,8 molécules $\cdot (100\text{eV})^{-1}$** .

La valeur calculée de $G(\text{Br}_2^{\cdot-})$ à la microseconde en milieu neutre semble supérieure à celle calculée en milieu aéré ce qui contredit a priori les résultats de nos expériences. Cependant, nous constatons dans le cas de la solution de NaBr que le rendement de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ continue de diminuer régulièrement à l'échelle de plusieurs microsecondes alors que celui-ci fluctue très peu dans le cas de la solution de HBr. A plus long terme (c'est-à-dire à l'échelle de la seconde) on peut s'attendre à ce que le rendement d'oxydation de Br^- en milieu acide soit bien supérieur à celui calculé en milieu neutre.

De plus, nous savons que la capture de e_{aq}^- par O_2 produit $\text{O}_2^{\cdot-}$ qui est la forme basique de HO_2^{\cdot} et qui aura le même effet destructeur que ce radical.



Cette réaction entre $\text{O}_2^{\cdot-}$ et $\text{Br}_2^{\cdot-}$ n'a pas été insérée dans le mécanisme alors qu'elle contribuerait à faire chuter le rendement d'oxydation en milieu inerte.

En l'absence de protons, l'oxygène ne participe plus au processus d'oxydation radiolytique de Br^- , au contraire il contribue à la destruction des formes oxydées de l'ion bromure.

Enfin, il est important de faire un bilan des espèces majoritaires présentes à des temps longs (c'est-à-dire à une échelle supérieure à la microseconde). Nous voyons ainsi que l'espèce issue de la radiolyse de l'eau qui prédomine en milieu acide est le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 alors qu'en milieu neutre, c'est H_2 . En milieu acide aéré, le milieu est donc oxydant alors qu'en milieu neutre aéré le milieu est plutôt réducteur.

Parallèlement à ce constat, il ne faut pas oublier que les valeurs de rendement d'oxydation G_{ox} observées expérimentalement sont bien différentes entre le milieu acide aéré et neutre aéré. Cet écart ne ressort pas avec la simulation. Il faudrait donc envisager le fait que le peroxyde d'hydrogène joue un rôle important et contribue à l'oxydation radiolytique de Br^- .

II. Simulations avec le code CHEMSIMUL

Nos irradiations ont été réalisées sur une plus grande échelle de temps que la microseconde, il nous faut donc observer l'évolution de ces rendements à une échelle supérieure à la microseconde. Ainsi le code CHEMSIMUL s'avère très utile.

Ce logiciel est en effet adapté à la simulation de la chimie qui se produit à température ambiante durant et après l'étape homogène, c'est-à-dire à des temps supérieurs à la centaine de nanosecondes. Elle ne peut pas prendre en compte le type de rayonnement et ses effets à temps courts. C'est la simulation Monte Carlo qui le permet et qui donne également accès à des valeurs de rendements à la centaine de nanosecondes que nous pouvons utiliser comme rendements de départ pour la simulation avec le programme CHEMSIMUL. Nous avons conservé la même liste de réactions chimiques se produisant lors de la radiolyse du système aqueux bromé.

Dans les fichiers d'entrée du programme, on introduit les paramètres tels que :

- les constantes de vitesse des réactions incorporées dans le code,
- la concentration des réactifs chimiques présents initialement en solution,
- le rendement des espèces radiolytiques présentes en solution au début de l'étape de chimie homogène,
- la dose totale délivrée au cours de l'irradiation et la durée de l'irradiation,
- le temps de début et de fin de calcul.

Nous présentons ici une partie des résultats concernant la radiolyse avec un rayonnement de TEL élevé.

La durée de nos irradiations lors de nos expériences est d'une dizaine de secondes environ. Lors des simulations avec CHEMSIMUL, nous nous sommes donc intéressés à l'évolution du rendement de formation de Br_3^- qui est l'unique forme oxydée de Br^- qui est stable à une échelle bien supérieure à la seconde. Nous avons étudié le cas de solutions acides aérées de HBr (100 mM et 600 mM) irradiées à température ambiante avec des ions carbone de 780 MeV afin de comparer les résultats obtenus sur le cyclotron du GANIL avec des ions carbone de 975 MeV. De plus, les TEL des ions carbonés à 780 MeV et 975 MeV sont comparables et égaux à 30 eV/nm.

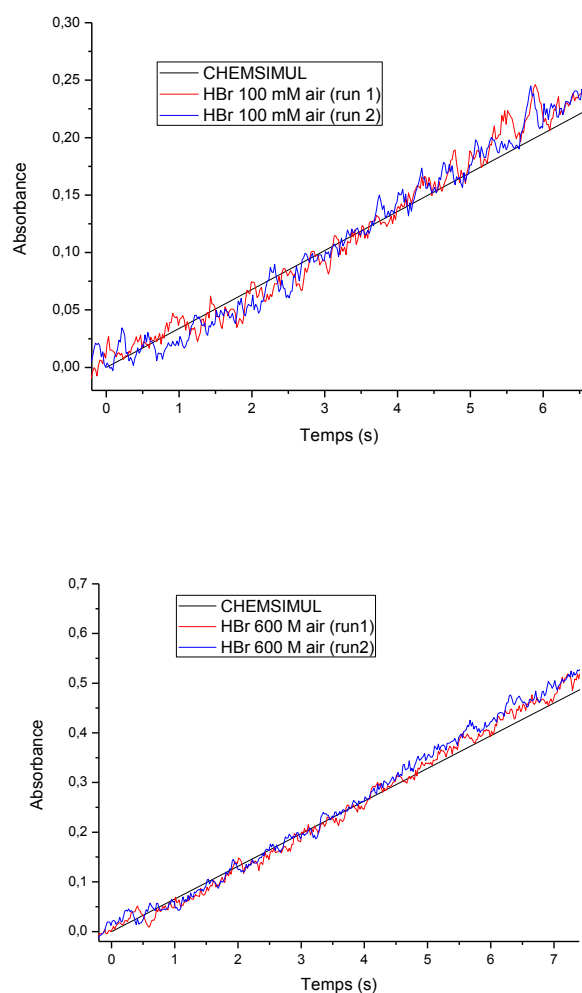


Figure IV-49 : Comparaison entre nos résultats expérimentaux et ceux de la simulation avec CHEMSIMUL (HBr 100 et 600 mM, système aéré irradié avec des ions lourds).

Sans le moindre ajustement, les résultats de la simulation présentés sur la Figure IV-49 sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux pour les premières secondes d'irradiation avec des ions lourds.

Au-delà de 5 secondes d'irradiation, le rendement de Br_3^- calculé par la simulation est légèrement inférieur à celui observé lors de nos expériences. Il faut bien entendu garder à l'esprit qu'après plusieurs secondes d'irradiation, la sensibilité du système chimique vis-à-vis de la dose déposée et vis-à-vis de réactions secondaires plus lentes augmente. Il semblerait que la confrontation entre la simulation et les résultats expérimentaux mettent en avant l'existence d'une production supplémentaire de Br_3^- en milieu acide. Cette production ne serait pas due à la présence d'oxygène moléculaire. Nous avons vu auparavant qu'en milieu acide, lorsque l'étape de chimie homogène s'exprime, les espèces majoritaires sont HBr (le soluté), Br_3^- (issus de la dismutation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$), l'espèce $\text{HBr}^{\bullet-}$ et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Nous pouvons donc supposer que H_2O_2 contribue à l'oxydation radiolytique de l'ion bromure en milieu acide. Il reste à savoir quelle espèce pourrait réagir avec H_2O_2 . $\text{HBr}^{\bullet-}$ pourrait être le parfait candidat dans le cas où il ne serait pas totalement consommé par l'oxygène moléculaire. Br^- est présent en grande quantité et sa réaction avec H_2O_2 se fait en milieu acide (les protons peuvent jouer un rôle de catalyseur). Une autre interrogation porte sur la vitesse à laquelle se ferait cette réaction. Ces deux points vont faire l'objet d'études à venir et la simulation sera une nouvelle fois une très bonne alliée pour répondre à ces interrogations.

Bibliographie du Chapitre IV

1. Ferradini, C., Pucheault, J., *Biologie de l'action des rayonnements ionisants*. ed Masson: 1983.
2. Spinks, J. W. T., Woods, R. J., *An Introduction to Radiation Chemistry*, 3rd ed. Wiley-Interscience New-York, 1990.
3. Law, J., Ferrous sulphate G-values for X-rays of 'effective' energy 48 and 25 keV. *Physics in Medicine and Biology* **1969**, 14 (4), 607-614.
4. Woods, R. J., Pikaev, A. K., *Applied radiation chemistry : radiation processing* Wiley: New York, 1994.
5. Baldacchino, G., Katsumura, Y., Chemical Processes in Heavy Ion Tracks. In *Recent Trends in Radiation Chemistry*, Wishart, J. F., Rao, B. S. M., Ed. Singapore, 2010; pp 231-253.
6. LaVerne, J. A.; Schuler, R. H., Decomposition of water by very high linear energy transfer radiations. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 4564-4565.
7. Ziegler, J. F., et al., SRIM – The stopping and range of ions in matter. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **2010**, 268 1818-1823.
8. Milosavljevic, B. H., LaVerne, J. A., Pulse Radiolysis of Aqueous Thiocyanate Solution. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 165-168.
9. Hug, G. L., *Optical Spectra of Non Metallic Inorganic Transient Species in Aqueous Solutions*. NBS 69: Washington, 1981.
10. Bataille, C., et al., Effect of pressure on pulse radiolysis reduction of proteins. *Biochimica et Biophysica Acta* **2005**, 1724, 432-439.
11. Wang, T. X., et al., Equilibrium, kinetic, and UV-spectral characteristics of aqueous bromine chloride, bromine, and chlorine species. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5872-5878.
12. Mirdamadi-Esfahani, M., et al., Radiolytic formation of tribromine ion Br_3^- in aqueous solutions, a system for steady-state dosimetry. *Rad. Phys. Chem.* **2009**, 78, 106-111.
13. Elles, C. G., et al., Transient x-ray absorption spectroscopy of hydrated halogen atom. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128.
14. Hermann, C., Dewes, I., Schumpe, A., The estimation of gas solubilities in salt-solutions. *Chemical Engineering Science* **1995**, 50 (10), 1673-1675.
15. Beckwith, R. C., Wang, T.X., Margerum, D.W., Equilibrium and kinetics of bromine hydrolysis. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 995-1000.
16. Coué, M. *Etude de la réaction $\text{N}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$* ; 2010.
17. Buxton, G. V., et al., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}/\text{O}^\bullet$). *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 513-886.
18. Czapski, G., Peled, E., pH-dependence of G_{reducing} in the radiation chemistry of aqueous solutions. *Isr. J. Chem* **1968**, 6, 421-436.
19. Bielski, B. H. J., et al., Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, 14, 1041-1051.
20. Wagner, I., Strehlow, H., On the flash photolysis of bromide ions in aqueous solutions. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, 91 (12), 1317-1321.

21. Cercek, B., et al., Pulse radiolysis of aerated aqueous potassium bromide solutions. In *Pulse Radiolysis*, Academic Press: London, 1965; pp 83-98.
22. Draganic, Z. D., Draganic, I. G., Studies on the Formation of Primary Hydrogen Atom. Yield (G_H) in the γ radiolysis of water. *J. Phys. Chem.* **1972**, 76 (19), 2733-2737.
23. Bartels, D. M., Mezyk, S. P., EPR measurement of the reaction of atomic hydrogen with bromide and iodide in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97 (16), 4101-4105.
24. D'Angelantonio, M., et al., A re-examination of the decay kinetics of pulse radiolytically generated Br_2^- radicals in aqueous solution. *Rad. Phys. Chem.* **1988**, 32, 319-324.
25. Schwarz, H. A., Gill, P. S., Diffusion-Limited Solvated Electron Reactions in Ethanol and Water. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81 (1), 22-25.
26. Balcerzyk, A., et al., Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Aqueous Solutions of Bromide. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115 (17), 4326-4333
27. Hatano, Y., Katsumura, Y., Mozumder, A., *Charged Particle And Photon Interactions With Matter: Recent Advances, Applications, And Interfaces* CRC Press: Boca Raton, 2010.
28. Ishigure, K., *Radiat. Phys. Chem.* **1983**, 22, 119.
29. Christensen, H., *Radiat. Phys. Chem.* **1981**, 18, 147.
30. Louit, G. Développement de sondes fluorescentes du radical hydroxyle : caractérisation et modélisation de la réactivité de molécules dérivées de la coumarine avec HO. Orsay, 2005.
31. Saffré, D. *Radiolyse de l'eau supercritique : espèces précurseurs et effet de capture.*; 2008.
32. Lin, M., et al., Temperature Dependent Absorption Spectra of Br^- , $Br_2^{\bullet-}$, and Br_3^- in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 4241-4247.
33. (a) Bayliss, N. S., Cole, A. R. H., Green, B. G., The visible absorption spectrum of bromine in solution. *Australian Journal of Scientific Research Series A-Physical Sciences* **1948**, 1 (4), 472-479 ; (b) Passchier, A. A., Christian, J. D., Gregory, N. W., ULTRAVIOLET-VISIBLE ABSORPTION SPECTRUM OF BROMINE BETWEEN ROOM TEMPERATURE AND 440DEGREES. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71 (4), 937-942.
34. <http://www.iapws.org/>.
35. Takahashi, K., et al, Reactions rates of the hydrated electron with NO_2^- , NO_3^- , and hydronium ions as a function of temperature from 125 to 380°C. *Chemical Physics Letters* **2002**, 357, 358-364.
36. Elliot, A. J., Bartels, D. M. *The Reaction Set, Rate Constants and g-Values for the Simulation of Radiolysis of Light Water over the Range 20° - 350°C Based on Information Available in 2008.* AECL report153-127160-450-001; 2009.
37. Shiraishi, H., et al., Temperature Dependence of Equilibrium and Rate Constants of Reactions Inducing Conversion between Hydrated Electron and Atomic Hydrogen. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5164-5173.
38. Hickel, B., Sehested, K., Activation energy for the reaction $H + OH^- \rightarrow eaq^-$. Kinetic determination of the enthalpy and entropy of solvation of the hydrated electron. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89 (24), 5271-5274.
39. Balcerzyk, A., et al., Picosecond Pulse Radiolysis of Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Halide Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115 (33), 9151-9159.
40. Baldacchino, G., et al., Hydrated electron decay measurements with picosecond pulse radiolysis at elevated temperatures up to 350°C. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 424, 77-81.

41. Baldacchino, G., et al., Direct time-resolved measurement of radical species formed in water by heavy ions irradiation. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **1998**, *146*, 528-532.
42. Baldacchino, G., et al., Hydroxyl radical yields in the tracks of high energy $^{13}\text{C}^{6+}$ and $^{36}\text{Ar}^{18+}$ ions in liquid water. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **2006**, *245*, 288-291.
43. Taguchi, M., Kojima, T., Yield of OH Radicals in Water under High-Density Energy Deposition by Heavy-Ion Irradiation. *Radiat. Res.* **2005**, *163* (4), 455-461.
44. Jonah, C. D., Miller, J. R., Yield and Decay of the OH Radical from 200 ps to 3 ns. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1974-1976.
45. Maeyama, T., et al., Production of a fluorescence probe in ion-beam radiolysis of aqueous coumarin-3-carboxylic acid solution—1: Beam quality and concentration dependences. *Radiat. Phys. Chem.* **2011**, *80*, 535-539.
46. Chatterjee, A., Magee, J. L., Relationship of the track structure of heavy particles to the physical distribution and chemical effects of radicals. 1978; pp 283-294.
47. (a) Cobut, V., et al, Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water- I. Physical and physicochemical aspects. *Radiat. Phys. Chem.* **1998**, *51*, 229-243; (b) Frongillo, Y., et al., Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water- II. Nonhomogeneous chemistry. *Radiat. Phys. Chem.* **1998**, *51* (3), 245-254.
48. Kirkegaard, P., Bjerbakke, E. *Chemsimul : a simulator for chemical kinetics*, Roskilde, 1999.
49. (a) Swiatla-Wojcik, D., Buxton, G. V., Modelling of Radiation Spur Processes in Water at Temperatures up to 300°C. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11464-11471; (b) LaVerne, J. A., Pimblott, S. M., Scavenger and time dependences of radicals and molecular products in the electron radiolysis of water: examination of experiments and models. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (8), 3196-3206.
50. (a) Pimblott, S. M., LaVerne, J. A, Stochastic simulation of the electron radiolysis of water and aqueous solutions. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (33), 5828-5838; (b) Hervé du Penhoat, M.-A., et al, Radiolysis of liquid water at temperatures up to 300 degrees C: A Monte Carlo simulation study. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (50), 11757-11770.
51. Gervais, B., et al., Numerical simulation of multiple ionization and high LET effects in liquid water radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.* **2006**, *75* (4), 493-513.

Conclusion générale et perspectives

La décomposition de l'eau pure et de solutions faiblement concentrées en solutés sous irradiation est étudiée du fait de ses applications que l'on retrouve dans les domaines de la chimie du nucléaire et de la biologie. Les rendements radiolytiques des différentes espèces formées lors de la radiolyse de l'eau sont bien connus à la fin de l'étape homogène, c'est-à-dire une centaine de nanosecondes après le dépôt d'énergie de la particule ionisante dans la solution. D'autres avancées ont également été réalisées depuis une dizaine d'années concernant la détermination du rendement de l'électron hydraté à l'échelle picoseconde. En revanche, les propriétés spectroscopiques peu avantageuses du radical hydroxyle (notamment la faible intensité de sa bande d'absorption dans l'UV) n'ont pas permis de déterminer avec précision son rendement radiolytique à l'échelle picoseconde. Afin de combler ce manque de données, des méthodes indirectes de capture sont utilisées. Afin d'obtenir des données à des temps très courts, la concentration du capteur doit être très élevée. A haute concentration en capteurs, il ne faut pas négliger l'ionisation directe (le rayonnement ionise le solvant mais aussi le soluté). Dans notre étude, la concentration en capteurs la plus élevée est inférieure à 1 M, on peut donc négliger cet effet direct. Nous avons donc mis au point une nouvelle méthode de détection des radicaux HO^\bullet par capture chimique. La stratégie employée dans cette étude est basée sur la réaction d'oxydation radiolytique de l'ion bromure par HO^\bullet . Notre objectif pour ce travail est de montrer l'efficacité de cette méthode de détection de HO^\bullet par l'utilisation d'une nouvelle sonde et de contribuer à la compréhension des mécanismes réactionnels dans lesquels ce radical intervient.

L'étude approfondie de l'irradiation de solutions d'acide bromhydrique menant ainsi à l'oxydation radiolytique de l'ion bromure en milieu acide a permis de vérifier certaines étapes du mécanisme réactionnel. Le but de cette étude était d'observer l'influence de divers paramètres tel que le pH, le gaz de saturation, le TEL et la température sur le rendement d'oxydation de l'ion bromure et de tester les modèles de la radiolyse (simulations CHEMSIMUL ou de type Monte Carlo). Un aspect original de ce travail a été de travailler avec des particules de haute énergie qui ont un TEL variable ou quasi constant dans l'échantillon. Travailler avec un TEL constant facilite la comparaison avec les simulations Monte Carlo.

La radiolyse d'un tel système chimique se caractérise en premier lieu par l'interaction entre le rayonnement ionisant et les molécules d'eau. A l'issue de l'étape physico-chimique, e_{aq}^- , HO^\bullet , H_3O^+ , H^\bullet et H_2 apparaissent. En présence de HBr, les électrons hydratés sont captés par les hydroniums H_3O^+ présents en forte concentration dans la solution pour former le radical H^\bullet . Le devenir de l'ensemble de ces espèces dépend du pH et de l'atmosphère choisie lors de l'expérience. Par exemple, en milieu acide aéré, nous avons pu constater que les atomes d'hydrogène participent au mécanisme d'oxydation et favorisent donc la production des formes oxydées de l'ion bromure. En milieu acide inerte ou en milieu acide saturé en N_2O , ces atomes jouent davantage un rôle de réducteur à la vue des rendements d'oxydation obtenus avec ces gaz. Quant au radical HO^\bullet , celui-ci est majoritairement capté consécutivement par les ions bromures et les protons pour donner $Br_2^{\bullet-}$.

Un autre point abordé dans cette étude est la mise au point d'un dispositif haute température et haute pression destiné au rayonnement à TEL élevé comme les ions lourds.

Cet appareillage permet de travailler à TEL élevé et constant et de comprendre l'interaction du rayonnement à haut TEL avec la matière. La cellule d'irradiation a été conçue avec une fenêtre d'entrée suffisamment mince pour limiter la perte d'énergie des ions lourds. La détection des espèces réactives comme le radical hydroxyle s'en trouve améliorée car la dose délivrée au système devient bien plus importante. La concentration des espèces radicalaires issues de la radiolyse de la matière est bien plus élevée et ces espèces sont ainsi détectées plus facilement par spectroscopie d'absorption.

L'étude de la radiolyse de l'eau à haute température a permis de mettre en évidence la formation de radicaux primaires semblables à la radiolyse de l'eau pure dans des conditions ambiantes. La formation du radical hydroxyle a notamment été observée. C'est une espèce qui joue un rôle primordial dans les processus de corrosion. La méthode de capture a permis de remonter indirectement au rendement de cette espèce en fonction du temps. Les ions bromure s'inscrivent comme des capteurs fiables à température élevée ; notamment l'acide bromhydrique qui est un acide fort en solution et qui ne précipite pas à température élevée comme peut le faire NaBr. Il ne semble pas se dégrader dans des conditions extrêmes de température et de pression. Cependant, la corrosion de l'autoclave devient critique au-delà de 350°C et sa dissociation semble moins efficace après 200°C.

Nous avons observé la formation de $\text{Br}_2^{\bullet-}$ dans les grappes d'ionisations à 100°C pour une concentration initiale en HBr de 50 mM et déduit le rendement radiolytique de capture du radical HO^{\bullet} à 3 ns : $G_{3\text{ns}}(\text{Br}_2^{\bullet-}) = G_{3\text{ns}}(\text{HO}^{\bullet}) = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ sous une irradiation à TEL faible.

Nous avons comparé les données expérimentales avec les résultats obtenus par deux types de simulation : CHEMSIMUL et Monte Carlo. Nous avons progressé dans la compréhension du mécanisme, en validant les constantes de vitesse des premières étapes de l'oxydation radiolytique de Br^- par HO^{\bullet} . Les simulations numériques ont confirmé l'évolution du rendement du radical HO^{\bullet} avec le TEL. A TEL élevé (cas des ions lourds), le rendement primaire de HO^{\bullet} est bien inférieur à celui observé à faible TEL ($2,8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$).

Bien que le mécanisme d'oxydation radiolytique de Br^- par HO^{\bullet} fasse l'objet de multiples études récentes, il reste quelques étapes du processus à expliquer. En effet, nous avons pu voir au cours des irradiations en milieu acide et sous différentes atmosphères que les rendements d'oxydation sont élevés aussi bien en milieu oxydant que réducteur. Il est intéressant de voir également qu'une espèce semble se former en grandes quantités et ceci quelle que soit la nature du gaz de saturation : le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . C'est une espèce amphotère qui pourrait tout à fait participer au processus d'oxydation de l'ion bromure. Nous avons émis quelques hypothèses concernant sa participation active au processus. Afin de corroborer cette hypothèse, il serait judicieux de réaliser ces mêmes expériences de radiolyse tout en détectant la formation de H_2O_2 . Des méthodes doivent être développées pour cela car les méthodes d'analyse connues (méthode de Ghormley ou chimiluminescence) ne sont pas appropriées en milieu acide.

Un des défis de l'industrie nucléaire est de limiter la corrosion dans les réacteurs des générations passées et futures. Cependant, les propriétés de l'eau portée à haute température et haute pression sont beaucoup moins maîtrisées et sa dégradation dans ces conditions reste méconnue. Afin de mieux comprendre la chimie sous rayonnement à haute température et sous différents types de radiations ionisantes, il convient de réaliser des expériences à haute température avec la cellule HTHP compatible avec les ions lourds tels que les hélions. Les expériences menées sur le cyclotron ARRONAX à température ambiante ont permis d'envisager la faisabilité de ce genre d'irradiations à haute température. A moyen terme, il est clair que le faisceau d'hélions sera également utilisé afin de mener des expériences de radiolyse pulsée avec des impulsions de quelques nanosecondes. Nous avons montré que les

niveaux d'absorption sont très importants. On peut donc avoir de grands espoirs dans l'implémentation du système générant les impulsions nanosecondes dans ARRONAX pour enregistrer des signaux d'absorption transitoire (cinétique chimique) parfaitement exploitables.

Dans le cadre de la détermination du mécanisme d'oxydation radiolytique de l'ion bromure à différents TEL, il est nécessaire d'acquérir de nouvelles données expérimentales en fonction du TEL. Dans le cadre des études à haut TEL, des TEL constants dans l'échantillon avec d'autres particules et d'autres énergies (argon, protons...) sont encore à envisager. De même, des expériences avec d'autres particules qui auraient la même vitesse pourraient permettre d'étudier l'effet de la vitesse sur les dépôts d'énergie.

Enfin, un effort particulier doit être porté sur la simulation, notamment la simulation de type Monte Carlo qui permet de modéliser la séquence complexe d'événements qui suit l'absorption par l'eau du dépôt d'énergie de la particule ionisante. Couplée au programme CHEMSIMUL, elle a permis de valider les mécanismes proposés pour l'irradiation des solutions aérées de HBr avec des ions carbones de plusieurs centaines de MeV. Il reste à vérifier si ces modèles restent valides pour d'autres types de rayonnement à TEL élevé (irradiation avec des protons, hélions, argon...) et d'autres atmosphères saturantes (Argon/N₂, N₂O). En réalisant l'ensemble de ces expériences à différentes températures nous accédons à des données essentielles (constantes de vitesses, rendements radiolytiques) qui peuvent être injectées dans le code de calcul afin d'obtenir des informations précieuses sur les phénomènes se produisant aux temps courts de la radiolyse. Nous accédons ainsi à des rendements initiaux, en particulier le rendement initial de HO[•]) qui ne peuvent pas pour l'instant être mesurés expérimentalement.

L'objectif de cette thèse est de contribuer à la compréhension du mécanisme d'oxydation de Br^- dans lequel le radical HO^\bullet intervient. Le rendement du radical HO^\bullet étant alors intimement lié au rendement d'oxydation de Br^- , c'est sur lui que l'influence de différents paramètres physicochimiques a été étudiée : température, TEL, débit de dose, pH, nature du gaz saturant. Les solutions ont été irradiées avec 4 types de rayonnement : rayons X de 13 à 18 keV, électrons de 7 et 10 MeV, faisceaux d'ions C^{6+} de 975 MeV et He^{2+} de 70 MeV. Le développement d'un autoclave optique avec circulation de solution compatible avec le rayonnement de TEL élevé a permis de réaliser les premières expériences à TEL élevé constant et à température élevée. Cette cellule s'est avérée être aussi compatible avec les expériences pompe-sonde picoseconde réalisées avec l'accélérateur ELYSE.

Le rendement de capture du radical hydroxyle a donc été estimé à TEL élevé mais aussi à haute température. Une meilleure compréhension du mécanisme d'oxydation de Br^- en est issue, notamment en milieu acide et en comparant les résultats cinétiques avec les simulations Monte Carlo pour les temps inférieurs à la μs , et Chemsimul pour les produits stables (formation de $\text{Br}_2^{\cdot-}$ et de Br_3^-).

Mots-clés : radiolyse de l'eau, rendement radiolytique, radical hydroxyle, oxydation, ion bromure, pH acide, transfert d'énergie linéique, température, supercritique, dosimétrie de Fricke, simulations Monte Carlo.

The purpose of this thesis is to contribute to the understanding of the oxidation mechanism of Br^- in which the HO^\bullet radical is involved. The HO^\bullet radiolytic yield is strongly connected with the oxidation yield of Br^- , and therefore we have studied the influence of different physical and chemical parameters on this global yield: temperature, LET, dose rate, pH, saturation gas. The solutions have been irradiated with 4 types of ionizing rays: X- rays (from 13 to 18 keV), electrons (from 7 to 10 MeV), C^{6+} -ions beam of 975 MeV and He^{2+} -ions beam of 70 MeV.

The development of an optical autoclave with solution flow, compatible with high LET ionizing rays has allowed us conduct the first experiments at constant high LET and high temperature. This cell has turned out to be compatible with the picosecond pump-probe experiments performed with the ELYSE accelerator.

The HO^\bullet scavenging yield has been, therefore, estimated at both high LET and high temperature. A better understanding of the Br^- oxidation mechanism has been achieved, in acid medium, in particular, by comparing the kinetics results with Monte Carlo Simulations for time scales inferior to the microsecond and with Chemsimul for the stable products ($\text{Br}_2^{\cdot-}$ and Br_3^- formations).

Key words : water radiolysis, radiolytic yield, hydroxyl radical, oxidation, bromide ion, acid pH, linear energy transfer, temperature, supercritical medium, Fricke dosimetry, Monte Carlo simulations.

